

2019

Corrosión de Materiales Refractarios Conteniendo Carbono: Aspectos Metodológicos y Comportamiento de los Materiales.



Ingeniero Calvo Walter Andrés

Director: Dra. Analía G. Tomba

Instituto de Investigaciones en Ciencia y
Tecnología de Materiales (INTEMA)

Universidad Nacional de Mar del Plata

CONICET

ÍNDICE

RESUMEN.....	I-1
INTRODUCCIÓN.....	I-3
I) ANTECEDENTES	I-9
I. 1) Refractarios AMC y MgO-C	I-9
I. 2) Corrosión por escorias.....	I-15
I. 3) Evaluación de la corrosión por escorias.....	I-16
3. 1) MÉTODOS EXPERIMENTALES	I-17
3. 2) SIMULACIÓN TERMODINÁMICA	I-19
I. 4) Corrosión por escorias de refractarios AMC y MgO-C	I-20
II) CARACTERIZACIÓN DE LOS LADRILLOS REFRACTARIOS.....	II-24
II. 1) Parte Experimental.....	II-24
1. 1) PREPARACIÓN DE MUESTRAS	II-24
1. 1. 1) Muestras en polvo.....	II-24
1. 1. 2) Conformado de probetas.....	II-25
1. 2) TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN.....	II-25
1. 2. 1) Análisis microestructural	II-25
1. 2. 2) Análisis granulométrico	II-25
1. 2. 3) Análisis mineralógico	II-26
1. 2. 4) Análisis químico	II-26
1. 2. 5) Análisis textural.....	II-27
1. 2. 6) Análisis térmico.....	II-28
1. 3) SIMULACION TERMODINÁMICA	II-29
II. 2) Resultados y discusión.....	II-31
2. 1) MATERIALES AMC	II-31
2. 1. 1) Datos provistos por el fabricante	II-31
2. 1. 2) Análisis microestructural	II-31
2. 1. 3) Análisis mineralógico	II-35

2. 1. 4)	Análisis granulométrico	II-36
2. 1. 5)	Análisis textural	II-38
2. 1. 6)	Análisis térmico	II-40
2. 1. 7)	Análisis químico	II-43
2. 1. 8)	Cambio lineal permanente	II-48
2. 1. 9)	Resistencia a la oxidación	II-51
2. 1. 10)	Comparación con AMC1	II-53
2. 2)	MATERIALES MgO-C	II-59
2. 2. 1)	Datos provistos por el fabricante	II-59
2. 2. 2)	Análisis mineralógico	II-60
2. 2. 3)	Análisis microestructural	II-62
2. 2. 4)	Análisis granulométrico	II-65
2. 2. 5)	Análisis textural	II-66
2. 2. 6)	Evolución térmica	II-70
II. 3)	Conclusiones	II-80
III)	EVALUACIÓN DE LA CORROSIÓN	III-82
III. 1)	Parte experimental	III-82
1. 1)	Análisis de muestras <i>post-mortem</i> (ladrillo AMC)	III-83
1. 2)	Caracterización de la escoria	III-87
1. 3)	Ensayo estático de crisol	III-87
1. 4)	Ensayo dinámico de inmersión	III-88
1. 5)	Ensayo en horno de inducción sobre ladrillos (dinámico)	III-89
1. 6)	Simulación termodinámica	III-90
III. 2)	Resultados y discusión	III-91
2. 1)	MATERIALES AMC	III-91
2. 1. 1)	Ladrillo AMC <i>post-mortem</i>	III-91
2. 1. 2)	Ensayos de laboratorio	III-114
	Caracterización de la escoria	III-114
	Simulación termodinámica de la corrosión	III-116

Ensayos estáticos.....	III-120
Ensayos dinámicos.....	III-134
Aporte de los resultados de ensayos de laboratorio al análisis post-mortem .	III-147
2. 1. 3) Conclusiones parciales	III-149
2. 2) MATERIALES MgO-C	III-151
2. 2. 1) Caracterización de la escoria	III-151
2. 2. 2) Simulación termodinámica	III-154
2. 2. 3) Ensayos de laboratorio	III-159
Ensayos estáticos.....	III-159
Ensayos dinámicos.....	III-176
Ensayo en horno de inducción sobre ladrillos	III-187
2. 2. 4) Conclusiones parciales	III-189
III. 3) Conclusiones generales	III-191
III. 4) Discusión de los aspectos metodológicos	III-192
IV) CONSIDERACIONES FINALES.....	IV-198
V) Bibliografía	V-200

RESUMEN

Los refractarios óxido-C se han consolidado como los principales materiales para el revestimiento de recipientes y piezas en contacto con acero líquido. Dentro de esta familia, los refractarios MgO-C son los más utilizados en el revestimiento de trabajo de hornos de arco eléctrico, convertidores y cucharas. Por su parte, el desarrollo de los ladrillos $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-C}$ (AMC) presentó una alternativa a los refractarios MgO-C y $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$, ofreciendo como principal ventaja la reducción del desgaste de juntas mediante una expansión residual controlada a partir de la formación de espinela MgAl_2O_4 por reacción entre sus principales componentes. Sin embargo, en el caso de las cucharas de acería, su susceptibilidad al ataque de la escoria ha limitado su uso al revestimiento de la línea metal y del piso.

La corrosión es uno de los procesos que más limita la vida útil de los materiales refractarios. Particularmente el estudio de la corrosión por escorias líquidas ha sido de gran interés debido al fuerte desgaste que provoca en los materiales óxido-C. La bibliografía actualmente disponible es abundante para materiales MgO-C, pero escasa para refractarios AMC, a pesar de que estos últimos también pueden sufrir corrosión. Además, la mayor parte de la bibliografía está orientada al análisis del comportamiento de los materiales frente al ataque químico a partir de algún ensayo de laboratorio establecido por normas internacionales, poniendo especial énfasis en las características del material. La comparación entre los diferentes tipos de ensayos de corrosión disponibles es un aspecto poco explorado, pero que resulta de interés ya que la implementación de una metodología adecuada (en cuanto a la utilidad de los resultados que se obtengan) para la evaluación de la respuesta a la corrosión de los materiales refractarios podría lograr superar la dificultad que existe en someterlos a las condiciones de operación en la industria siderúrgica, que son muy extremas.

En el presente trabajo se propone diseñar una metodología experimental y analítica a escala laboratorio mediante la cual abordar la evaluación del comportamiento de refractarios óxido-C frente al ataque químico de escorias líquidas, considerando aspectos termodinámicos y cinéticos. Se estudian ladrillos refractarios comerciales AMC, y materiales MgO-C especialmente preparados en planta con el procedimiento usado en productos comerciales. El estudio incluye la caracterización de los materiales, ensayos de corrosión líquida por varios métodos y la simulación termodinámica. Para los ensayos de laboratorio se implementó el método de crisol (ensayo estático), a diferentes temperaturas, y el de inmersión (ensayo dinámico). Se

utilizaron escorias de siderurgia obtenidas en diferentes etapas del ciclo de la cuchara. La simulación termodinámica fue realizada mediante el uso de un paquete comercial (FactSage), que permite realizar cálculos de equilibrio termodinámico a partir de las condiciones de presión, temperatura y composición del sistema. Mediante un cálculo iterativo, y conociendo la composición global del material refractario y de la escoria con la que estará en contacto, es posible estimar aspectos del proceso de corrosión de los materiales refractarios. La utilidad del método computacional utilizado para la evaluación de la resistencia a la corrosión se verifica por comparación con los resultados de ensayos de laboratorio.

El análisis realizado en este trabajo está dirigido a evaluar aspectos metodológicos, así como la incidencia de las propiedades de los ladrillos (composición, propiedades físicas y microestructurales), lo cual, sumado al estudio post-ensayo, permite el estudio del mecanismo de corrosión en cada sistema particular en función de algunas variables críticas del material. Además, mediante el análisis de un material AMC *post-mortem*, fue posible realizar un estudio del mecanismo de corrosión con un enfoque global, es decir, teniendo en cuenta todos los procesos que ocurren en la cuchara de siderurgia.

INTRODUCCIÓN

Los refractarios son materiales que tienen la propiedad de soportar altas exigencias, ya sean mecánicas, químicas y/o térmicas, por lo que son elementos claves en industrias básicas tales como la petroquímica, la siderurgia y la producción de metales no ferrosos, cerámica, vidrio, cementos y energía, entre otras. Dentro de las industrias básicas, la siderúrgica ocupa el primer lugar como consumidora de materiales refractarios, debido a que casi la totalidad de los recipientes utilizados están revestidos de material refractario, de diferentes características de acuerdo a la exigencia particular del proceso y de la zona del recipiente revestido. El costo de los materiales refractarios en la producción del acero es significativo, por eso es permanente el interés en buscar alternativas para extender su vida útil, no sólo por el valor del propio producto, sino también por los gastos que ocasiona su instalación. Además, otras de las varias razones que enfatizan la importancia del estudio de estos materiales están relacionadas al hecho de que los refractarios pueden influir significativamente en las características de ciertos aceros, y al impacto ambiental generado por el desecho de los mismos, que no es menor [Lee y Moore (2005)].

Los cambios en los procesos siderúrgicos, desarrollados para obtener más y mejores aceros, han exigido a los materiales refractarios una mejora en sus propiedades. Ejemplos clásicos de esta relación son la incorporación de la colada continua, que elevó la temperatura del convertidor desde 1500-1600°C hasta 1650-1700°C y las mayores exigencias mecánicas en el convertidor, debido al aumento de su tamaño [Alvarez et al. (1992)]. Sin embargo, el consumo de materiales refractarios por tonelada de acero, ha disminuido en las últimas décadas; esto se ha atribuido a un mejor control de las operaciones siderúrgicas, incluida la de reparación de recipientes, y a la mejora continua en la calidad de los materiales refractarios utilizados.

A pesar de tener a disposición materiales con mejor desempeño en servicio, su deterioro por el uso en las exigentes condiciones involucradas en las operaciones siderúrgicas es casi inevitable. En general, esta degradación puede ser dos tipos:

- de naturaleza química, conocida también como *corrosión*, debido a la interacción con los fundidos (metal y escoria) y con la atmósfera (O_2 , CO , CO_2) en condiciones de alta temperatura, y
- de naturaleza termo-mecánica, originada por los gradientes térmicos, las tensiones mecánicas originadas por la agitación y el impacto, y la abrasión ocasionada por el movimiento de partículas sólidas, líquidos y gases, entre otras.

Dependiendo del recipiente en que se use el refractario, su localización específica en la estructura y la operación siderúrgica que se realice, la sollicitación crítica -aquella que más daño ocasione en el material y exija su reemplazo- será diferente. En particular, la *corrosión* es uno de los fenómenos que más limita la vida útil de los materiales refractarios. Como parte de la familia de materiales cerámicos, los refractarios podrían considerarse químicamente inertes. Sin embargo, a las elevadas temperaturas de alcanzadas en la fabricación del acero, pueden activarse procesos químicos que originen la degradación el refractario, con la consecuente pérdida de material y el riesgo de contaminación del metal que esté en contacto. Originado en la necesidad de comprender y controlar el complejo proceso de corrosión, el estudio de este fenómeno continúa siendo crucial en el diseño de materiales que resistan mejor esta condición.

En particular, la *cuchara de acería* es un recipiente cuyo papel ha variado con el transcurso de los años, convirtiéndose en un equipamiento clave en el proceso de producción de acero, con múltiples funciones [Koley et al. (2001)]. En la cuchara se lleva a cabo el refinamiento secundario, por el cual el acero adquiere su composición y propiedades finales, mediante reacciones que ocurren con componentes de la escoria, un elemento clave del proceso; además, se insufla un gas (argón) para favorecer la agitación. En la estructura de la cuchara se emplean varios tipos de materiales, con el fin de optimizar su funcionamiento (reducir pérdidas de calor, por ejemplo) y reducir costos (de instalación, materiales, reparaciones, etc.). Las sollicitaciones particulares de cada refractario del revestimiento, que está estructurado por zonas con diferentes sollicitaciones y constituyentes ('zoning'), dependerán de su localización específica y de la etapa del ciclo de la cuchara [Tassot et al. (2007)].

El revestimiento de trabajo, es decir, el que está expuesto al contacto con el fundido (metal+escoria), debe cumplir con los requisitos más exigentes en cuanto a resistencia a la corrosión y termo-mecánica. Los *materiales refractarios óxido-C*, cuya importancia fue reconocida en la Primera Conferencia Internacional de Refractarios que tuvo lugar en Tokyo (Japón) en 1983 [Alvarez et al. (1992)], se han hecho populares desde entonces en la construcción de estos revestimientos. Actualmente, los ladrillos MgO-C y Al₂O₃-MgO-C (AMC) son los principales componentes de las paredes y pisos de las cucharas siderúrgicas en contacto con el acero, con algunas variantes en la composición y/o localización específica.

Los ladrillos de MgO-C surgieron como evolución de los primeros refractarios de dolomía ligados con breas o alquitranes. Dado que la escoria ataca preferencialmente al CaO, la mejora de estos materiales se logró a través de su sustitución por magnesita, que tiene una excelente compatibilidad química con las escoria de siderurgia. Posteriormente, la mejora en la tecnología de los ligantes y la incorporación de grafito (a fines de los años '70), representó un cambio radical en el rendimiento de estos ladrillos, gracias a la mejora en sus propiedades térmicas y químicas, fundamentalmente. Por su parte, los ladrillos AMC surgieron (en los '80) como una alternativa para solucionar algunos de los puntos débiles de los refractarios MgO-C y $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$, lo cual representó otro hito en la industria refractaria, en la visión de Koley y col. [Koley et al. (2001)]. La principal mejora que ofrecen estos materiales es la reducción del desgaste de juntas por la expansión residual controlada a la que da origen la formación de espinela MgAl_2O_4 (MA) por reacción entre sus principales componentes.

En la Figura 0-1 se muestra un esquema de la distribución de los refractarios en el revestimiento de trabajo de una cuchara de siderurgia típica (adaptado de [Sako (2012)]), donde puede verse la diferenciación en el tipo de material de acuerdo a la exigencia de cada zona, como las llamadas “línea metal” y “línea escoria”.

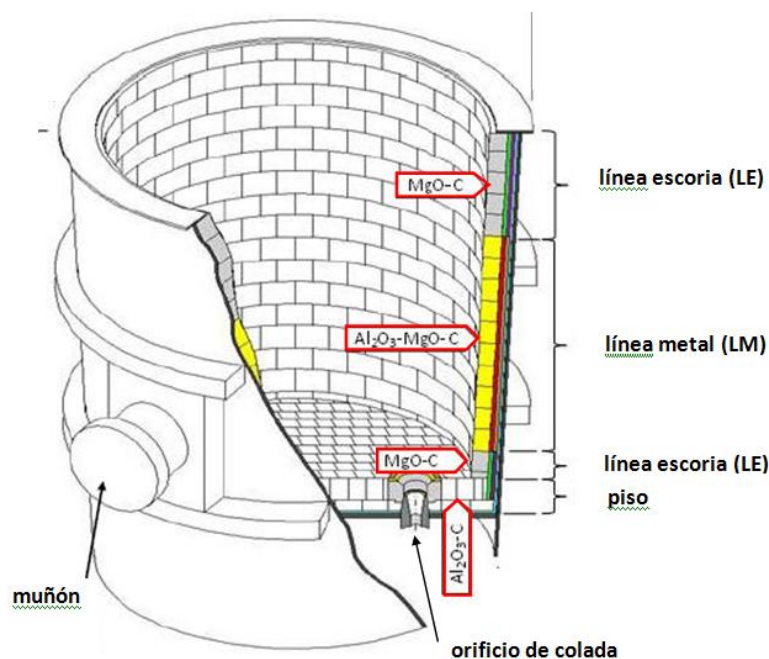


Figura 0-1. Esquema de una cuchara de siderurgia típica [Sako (2012)].

En las zonas de contacto permanente entre el ladrillo y los fundidos (escoria y acero) son utilizados materiales MgO-C. Los refractarios AMC se limitan a ser utilizados en la línea metal, debido a que no son compatibles con escorias básicas a altas temperaturas [Chatterjee y Eswaran (2009)]. Por otra parte, la zona de impacto del chorro de acero líquido cuando se llena la cuchara (etapa de sangrado), está sometida a sollicitaciones termo-mecánicas, choque térmico y erosión, y por eso es conveniente el uso de materiales con elevada resistencia mecánica y a la erosión, y de allí la incorporación de alúmina y el uso de los ladrillos AMC en esa región. A pesar de que éstos últimos no están en contacto constante con la escoria, esto ocurre en ciertas operaciones de la cuchara, como por ejemplo hacia el final de la etapa en la que el acero pasa al repartidor (vaciado), donde el fundido desciende casi hasta el nivel del piso.

La *corrosión por la escoria fundida* es un proceso al cual, de una manera u otra, están sometidos los refractarios del revestimiento de la cuchara, y en algunos casos, es el proceso determinante de la vida útil del material. Su tratamiento es complejo, y esto radica en que es un fenómeno multivariable, que involucra la composición, microestructura y textura del material refractario, la composición de la escoria, la temperatura, la naturaleza de la atmósfera circundante, la presencia de agitación, entre los factores más importantes. Aunque las pruebas industriales son indispensables para evaluar el desempeño de los materiales refractarios, y obtener información sobre la cual fundamentar los criterios de selección y diseño, tienen asociadas dificultades relacionadas a costos y al control de la cantidad de variables involucradas [Guo et al. (2007)]. Por esta razón, los ensayos de laboratorio son de mucha utilidad para la comprensión del fenómeno a nivel básico, ya que se logra un mejor control de las variables involucradas (aunque nunca en forma completa), aunque con las limitaciones en la capacidad para reproducir dichas las condiciones de servicio [Poirier et al. (2007)]. Sin embargo, es reconocido que la evaluación a escala laboratorio como única herramienta de análisis, tampoco permite una adecuada interpretación del comportamiento de los materiales, a menos que se consideren los diferentes aspectos del problema, es decir, la dimensión termodinámica y cinética.

En este escenario, el tratamiento de la corrosión por escorias, además de ser un campo que sigue manteniendo el interés de fabricantes y usuarios de refractarios, representa un desafío para la Ciencia y Tecnología de Materiales, en lo referente a la integración de estrategias de evaluación que brinden resultados confiables y útiles, así como a la interpretación del comportamiento de los materiales tendiente a identificar

factores determinantes y micro-mecanismos. Además, todo intento de acortar la distancia entre los datos de laboratorio y la práctica industrial es bienvenido, en la medida que contribuye a mejorar el rendimiento de los materiales, incrementado su vida útil y disminuyendo costos de producción, y no menos importante, reduciendo el impacto ambiental.

Considerando, además, la importancia de los materiales óxido-C en la principal industria consumidora de estos refractarios, este trabajo de tesis se planteó como *objetivo general* contribuir al estudio de la corrosión por escorias de refractarios óxido-C de uso siderúrgico, en condiciones cercanas a las de servicio, tanto desde el punto de vista del material como de la metodología experimental y analítica. Sobre esta base se propusieron los siguientes *objetivos particulares*:

- caracterizar exhaustivamente ladrillos óxido-C, tanto sus características químicas y físicas, como su comportamiento con la temperatura (evolución térmica);
- contribuir al diseño de una metodología integral para abordar el problema de la corrosión por escorias de refractarios óxido-C;
- evaluar el comportamiento de refractarios de este tipo, estableciendo mecanismos de desgaste y factores determinantes;
- estudiar el efecto que tiene la variación de algunas características de los materiales en su desempeño.

Para este trabajo se dispuso de una variedad de materiales óxido-C, dentro de las familias que tienen un uso más extendido en las cucharas de acería, MgO-C y AMC. En el primer caso se evaluaron ladrillos fabricados especialmente para este estudio en planta, y en el segundo, se contó con productos comerciales. Además, se dispuso de un material AMC *post-mortem*, utilizado en una cuchara de acería de una industria siderúrgica local.

La presentación de los resultados obtenidos se estructuró de la siguiente manera:

Parte I: *Antecedentes*

A partir del análisis de la bibliografía correspondiente al tema, se resumen los aspectos más relevantes relacionados con las cuestiones que se tratan en este trabajo de tesis, resaltando lo relativo a la resistencia a la corrosión de materiales óxido-C y metodologías de evaluación.

Parte II: *Caracterización de los ladrillos refractarios*

En este apartado se presentan los resultados de la caracterización exhaustiva de un material AMC, junto a una comparación con otros materiales del mismo tipo, estudiados por el mismo grupo de trabajo. También se reportan los datos obtenidos en la caracterización de los materiales MgO-C, de los cuales se dispusieron de datos otorgados por el fabricante. La caracterización incluyó el análisis de la evolución térmica de los materiales, el cual fue respaldado por el uso de la simulación termodinámica.

Parte III: *Evaluación de la corrosión*

En esta parte se informan y discuten los resultados de ensayos de corrosión empleados en la evaluación de los materiales, separando el análisis por tipo de material y de ensayo, y sustentándolo en datos generados en la simulación termodinámica. Además, se reporta el análisis del material AMC *post-mortem*. Al final del apartado se analizan cuestiones relacionadas a los aportes del trabajo a la estrategia metodológica para el abordaje de la corrosión por escorias líquidas.

I) ANTECEDENTES

I. 1) Refractarios AMC y MgO-C

En general, los materiales refractarios se caracterizan por estar conformados por agregados gruesos (entre 6 y 0,1 mm, aproximadamente) y una matriz en la cual se distribuyen las partículas más finas ($< 100 \mu\text{m}$), unidas por ligas de diferente naturaleza, como muestra la Figura I-1 (adaptada de [Lee y Zhang (1999)]). Esta última zona es porosa y constituye la parte más débil de la estructura.

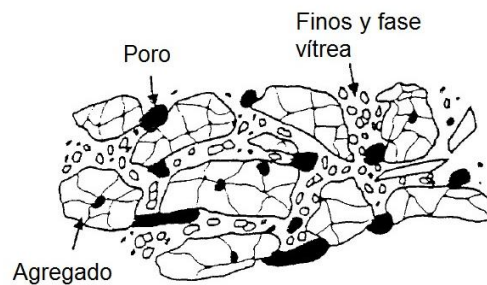


Figura I-1. Microestructura típica de un material refractario [Lee y Zhang (1999)].

Los materiales óxido-C, además de las diferencias granulométricas entre agregados y matriz, tienen una elevada complejidad mineralógica. Son verdaderos compuestos, donde cada constituyente contribuye a mejorar algún aspecto del comportamiento del conjunto. El óxido confiere resistencia mecánica, térmica y a la oxidación, mientras que el carbono, generalmente presente como grafito, mejora la resistencia al choque térmico (al incrementar la conductividad térmica) y al ataque de la escoria (al reducir la mojabilidad). A su vez, su morfología en escamas crea una estructura con alta porosidad y presencia de grietas, lo cual favorece la tenacidad del compuesto. Para unir a los principales constituyentes se emplean ligantes orgánicos, como alquitrán y resinas fenólicas, y más recientemente, modificaciones a éstos, de menor toxicidad y/o menor desempeño mecánico. La unión la genera el enlace C-C derivado de la pirólisis de estas sustancias. Para reducir la oxidación del grafito, comúnmente se agregan polvos metálicos como Al (el más usado), Si, Mg o aleaciones, que se oxidan preferencialmente frente al carbono generando fases como Al_4C_3 , AlN , Al_2O_3 , SiC , entre otras. Estos aditivos, además, mejoran las propiedades mecánicas a alta temperatura.

Los refractarios MgO-C adquirieron gran popularidad en la industria siderúrgica a partir de su introducción en la siderurgia japonesa, alrededor de 1980 [Alvarez et al. (1992)]. Los refractarios de dolomita y magnesita, precursores de estos ladrillos, fueron utilizados extensivamente en este sector debido a la buena compatibilidad entre la escoria y la magnesia. Sin embargo, estos materiales sólo contenían el carbono procedente de las breas y alquitranes usados como ligantes. La incorporación de grafito en forma masiva, revolucionó la tecnología de fabricación y el desempeño de estos refractarios.

En la composición de los refractarios MgO-C [Alvarez et al. (1992); Baudín (2001); Ewais (2004); Lasquibar y Ribera (1989)], el porcentaje de óxido oscila entre 50 y 90 % p/p, mientras que el carbono se encuentra en proporciones de 5 a 30 % p/p, incluyendo al grafito y al '*glassy-carbon*' proveniente del ligante orgánico (3 a 7 % p/p). Para su formulación se utiliza magnesia sinterizada y/o electrofundida, presente como agregados y partículas más finas en la matriz, donde también se encuentran el grafito y los antioxidantes, en el caso de ser adicionados. Estos ladrillos presentan excelentes propiedades térmicas y mecánicas, y buena compatibilidad química con las escorias siderúrgicas, razón por la cual son extensamente utilizados en los revestimientos de hornos y cucharas, entre otros recipientes.

Por su parte, los materiales AMC (alúmina-magnesia-carbono) surgieron como una alternativa a los ladrillos $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$ y MgO-C; su principal ventaja frente a sus predecesores es la reducción del desgaste de juntas mediante la expansión residual controlada a partir de la formación de espinela MgAl_2O_4 *in situ*. Estos materiales están constituidos por agregados de alúmina (tabular, electrofundida y/o bauxita) y magnesia de distintas calidades (sinterizada y/o electrofundida). y tamaños, rodeados de una matriz que contiene finos de alúmina y magnesia, grafito y aditivos antioxidantes, generalmente aluminio (~ 2-3 % p/p) [Büchel et al. (2007); Pötschke et al. (2003a)]. La liga suele ser a base de ~ 2-3,5 % p/p de una resina fenólica. El porcentaje de grafito varía entre 5 y 15 % p/p y los contenidos de MgO, entre 2 y 35 % p/p. El contenido total de carbono óptimo (provisto por el grafito y la resina) se encuentra entre 10-12 % p/p para los refractarios AMC [Pötschke et al. (2003b)]. El buen desempeño mecánico y térmico de estos materiales, además de una resistencia moderada a la corrosión por escorias se debe en gran parte a la combinación de óxidos muy refractarios como corindón y periclase, con grafito.

Además de la complejidad en su composición, que reúne elementos de tan diferente naturaleza (inorgánica, metálica, orgánica), los refractarios óxido-C son materiales “vivos”, que modifican varias de sus características en servicio, donde la temperatura varía desde unos cientos de grados hasta 1600-1700°C, no sólo por su interacción con el medio ambiente, sino por reacciones entre sus propios componentes. En consecuencia, las propiedades del material son variables y dependen no sólo del diseño original sino también de los cambios químicos y microestructurales producidos térmicamente (y afectados por la atmósfera gaseosa): pirólisis del ligante orgánico, reacciones de los aditivos antioxidantes, reducción carbotermal de la magnesia, entre los más importantes. Si bien es numerosa la literatura científico-técnica sobre cómo estas alteraciones modifican la respuesta de los refractarios, en especial sobre materiales MgO-C, aún hay dependencias entre las características originales del ladrillo y su comportamiento en servicio que requieren de un estudio sistemático, dado que aún no están completamente resueltas.

Dentro de las reacciones que tienen lugar entre los componentes de los refractarios AMC y MgO-C, y entre éstos y la atmósfera circundante, a medida que aumenta la temperatura, se encuentran las que se describen a continuación.

Reacciones de la resina fenólica

Las resinas fenólicas sufren de un proceso denominado *pirólisis*, que tienen lugar por encima de $\sim 250^{\circ}\text{C}$, y como producto final, genera un carbono residual de alta calidad pero que no puede ser grafitizado. Los mecanismos de descomposición de estos polímeros son complejos, con reacciones de condensación, oxidación, deshidratación y descomposición. La evolución de H_2O se da entre 200°C y 900°C , con un máximo de velocidad entre 200°C y 500°C . Por encima de 400°C son liberados CH_4 , CO , H_2 y una pequeña cantidad de CO_2 [Rand y McEnaney (1985)]. En la transición se pierden compuestos de bajo peso molecular y se condensa la estructura polimérica. Estas reacciones ocurren en estado sólido, y están acompañadas de contracción, formación de poros y pérdida de peso. Estas alteraciones impactan sobre la estructura del ladrillo: la pirólisis ocasiona un aumento de la porosidad por la eliminación de volátiles, posible formación de fisuras por los cambios volumétricos y pérdida de la cohesión de la matriz, que recupera cuando se forma el carbono residual.

Reacciones del carbono (grafito y carbono residual)

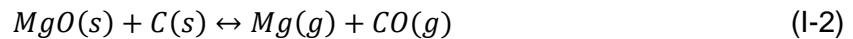
Una de las desventajas de la presencia de carbono en estos ladrillos es su susceptibilidad al ataque de agentes oxidantes, que tiene como consecuencia la pérdida de este componente como CO ó CO₂ gaseosos. Además, como resultado de su eliminación como gas, se depositan las impurezas del grafito (cenizas), que varían en función de la calidad de la materia prima; estas fases tienen SiO₂ y Al₂O₃ entre sus principales componentes [Lasquibar y Ribera (1989)]. Por otra parte, dadas sus características estructurales, el carbono residual es más reactivo que el grafito.

La oxidación del C puede producirse por diversos mecanismos [Guo et al. (2007)], de acuerdo a la temperatura y las especies de su entorno:

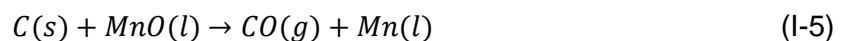
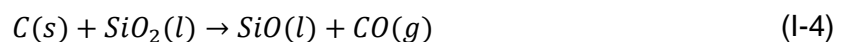
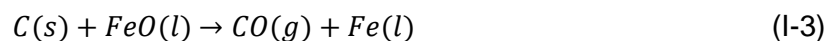
- *oxidación directa*, por reacción con el oxígeno del aire atmosférico, que se inicia a ~ 500-600°C:



- *oxidación indirecta o intrínseca*, por reacción con la magnesia del material, y que se inicia a temperaturas > 1200°C:



- *oxidación extrínseca*, producida por componentes de la escoria como el FeO, SiO₂, entre otros:



La reacción (III-10) también se conoce como *reducción carbotermal de la magnesia*, y manifiesta la incompatibilidad de los componentes de estos ladrillos [Alvarez et al. (1992); Redecker et al. (2015)] y el perjuicio sobre la integridad del material, debido a la posibilidad de que los gases migren al exterior y se pierdan. Además, esta reacción está controlada por la presión de O₂, ya que esta especie también incide sobre el contenido de CO(g) a través de la reacción (I-1); una baja presión de oxígeno (10⁻⁷ atm) favorece la generación de Mg(g) y la decarburización del material. Por otra parte,

el Mg(g) puede migrar a zonas con mayor presión de O₂ (10⁻² atm) y re-oxidarse, formando una *capa densa* [Baker y Brenzy (1991); Kashcheev y Serova (2006); Smith, J. D. y Moore (1993); Smith, J. y Moore (1993)] que podría proteger al material del ingreso de agentes corrosivos del exterior.

Reacciones del antioxidante

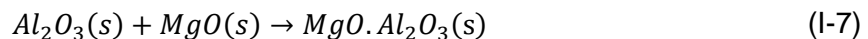
La incorporación de antioxidantes en estos materiales se llevó a cabo para suplir el problema de la oxidación del carbono (grafito y carbono proveniente de los ligantes), que es una de las desventajas de este tipo de refractarios. La propiedad común a estos aditivos es, en principio, una mayor reactividad frente al oxígeno. Sin embargo, se ha llamado la atención sobre el efecto que realmente pueden tener estos aditivos en la práctica, ya que los antioxidantes más comunes pueden actuar como tales sólo una primera vez; posteriormente, no es posible que reaccionen con más oxígeno [Jansen (2012)].

Los antioxidantes comienzan a reaccionar localmente, generalmente en la matriz en la que se encuentran, con los componentes más reactivos del propio refractario (carbono residual y partículas finas de los óxidos) o de la atmósfera. Entre las principales reacciones que involucran al aluminio a medida que aumenta la temperatura, y luego de que funde a 660°C, se incluyen [Gokce y col., 2006; Zhang y col., 2001; Ichikawa y col., 1995] [Taffin y Poirier, 1994]:

- reacción con el grafito o el carbono residual, más reactivo [Baudín (2001)], para formar Al₄C₃ según,



- a temperaturas mayores a 1000°C, la alúmina formada reacciona con la magnesia para formar espinela MA, según la reacción,



La estructura que caracteriza a la fase espinela, que favorece la generación de enlaces entre partículas, refuerza al material en este rango de temperaturas [Taffin y Poirier (1994)]. También se ha reportado su formación a partir de diferentes mecanismos, que involucran a otras especies como Al₄C₃, Al(l), Mg(g), entre otras [Baudín (2001); Muñoz et al. (2014)].

El silicio metálico, menos frecuentemente usado y estudiado que el Al, también sufre transformaciones a medida que aumenta la temperatura [Li et al. (2015); Taffin y Poirier (1994); Zhang et al. (2001)]:

- a 1100°C se produce la oxidación superficial de las partículas de Si por el O₂ del aire,



- simultáneamente puede observarse la formación de SiC, según,



- a 1300°C el metal habría reaccionado completamente.

Taffin y Poirier [Taffin y Poirier (1994)] indican que a elevada temperatura hay procesos de volatilización; luego, estas especies gaseosas se condensan en forma de sílice vítrea, rellorando los poros y reduciendo su diámetro.

Otras reacciones

En el caso de los ladrillos AMC, también tienen lugar reacciones que involucran al corindón y la periclasa, fundamentalmente en la fracción fina, y que dan lugar a la formación de espinela (MgAl₂O₄) *in situ*, según la reacción (I-7). Este proceso está acompañado de expansión volumétrica (~ 8 %), que puede contrarrestar el desgaste en las juntas entre los ladrillos refractarios [Gupta y Vikram (1999); Sasajima et al. (1989)]. La espinelización puede conducir a variaciones volumétricas aún mayores [Nakagawa et al. (1995)] y a la formación de poros [Kiyota, Y. (2007)]. Esta reacción comienza alrededor de los 1050-1150°C, dependiendo de la atmósfera, y la proporción de espinela alcanza un máximo entre 1500 y 1600°C [Nandy et al. (2000); Williams y Hagni (1997)].

Si bien la expansión residual reduce juntas entre los ladrillos, resultando en una disminución en la penetración del acero, los gases corrosivos y la escoria, también produce microfisuras debido a la diferencia de expansión térmica entre el producto y los reactivos, que si bien dan lugar a mecanismos de reforzamiento, también podrían convertirse en puntos de ingreso de agentes químicamente agresivos.

I. 2) Corrosión por escorias

Cuando un material refractario entra en contacto con la escoria líquida a alta temperatura, es susceptible de ser atacado químicamente mediante un proceso de desgaste que se conoce comúnmente como “corrosión”. Este proceso involucra la penetración física del líquido al interior del material, las reacciones que ocurren como consecuencia de la incompatibilidad química entre el refractario y el fundido, y el desgaste que se produce debido a estas interacciones [Lee y Zhang (1999)].

La fuerza impulsora para la corrosión es la diferencia de potenciales químicos de los diferentes componentes del refractario y el líquido; dicho de otra manera, el desgaste químico ocurre tendiendo al equilibrio termodinámico, cuando la escoria está insaturada en los componentes químicos del refractario [Vázquez y col., 2009].

Los poros abiertos y microfisuras comúnmente presentes en estos materiales son la principal vía de acceso de la escoria [Lee y Zhang, 1999]. El grado de penetración de la escoria / puede definirse como:

$$l^2 = \left(r \cos \frac{\theta}{2} \right) \cdot \left(\frac{\gamma}{\eta} \right) \cdot t \quad (I-10)$$

donde r es el radio del capilar por el que está infiltrando el fundido, θ es ángulo de contacto, γ y η son la tensión superficial y la viscosidad de la escoria y t es el tiempo de interacción. Esta relación muestra que cuanto más grandes sean los poros (capilar), más profundamente penetrará el líquido en el interior del material. La dependencia de la penetración con el ángulo de contacto, evidencia otro requisito fundamental para que se produzca la corrosión: que el líquido moje al refractario. Esto depende fuertemente de la composición de ambas partes, la textura del revestimiento y la temperatura. Por otra parte, la disminución de la viscosidad del líquido favorece su infiltración en el refractario; el valor de η depende a su vez de la composición química del fundido y la temperatura, y generalmente puede estimarse empleando modelos teóricos como el de Urbain [Urbain et al. (1981)].

La compatibilidad química entre el fundido y el material definirá el grado en el que ocurren la disolución y la reacción química entre ambos, y los productos de reacción, que pueden ser sólidos, líquidos y/o gaseosos [Goto et al. (1997)]. Dependiendo de cuál es el proceso que controla la interacción en la interface escoria-refractario, la

reacción química o el transporte de especies (difusión), la corrosión tendrá diferentes características:

- *disolución directa, congruente u homogénea*, que ocurre cuando la difusión de los productos de reacción es más rápida que la velocidad de reacción en la interfase; implica el ataque al sólido por el líquido, sin una fase intermedia sólida, y lleva a una corrosión *activa*.

- *disolución indirecta o heterogénea*, con precipitación de uno o varios compuestos sólidos nuevos en la interfase sólido/líquido, debido a que la difusión de los productos es más lenta que la reacción química en la interfase; por lo tanto, hay tiempo suficiente para que se forme una capa de producto que ayuda a disminuir la velocidad de desgaste, debido a que el proceso pasa a estar gobernado por la difusión de las especies reactivas a través de la capa de producto. Esto lleva a una corrosión *pasiva*.

Invariablemente, el ataque inicial del fundido comienza en la matriz [Lee y Zhang (1999)], que suele tener uniones débiles y ser más porosa, siendo la cantidad de poros, su grado de interconexión [Matsui et al. (2008)] y sobre todo el tamaño [Sako (2012)], lo que determina la tendencia a ser penetrada. Lee y Zhang [Lee y Zhang (1999)] afirman que los primeros componentes sólidos que se disuelven son aquéllos de mayor solubilidad, como las partículas pequeñas de menor radio de curvatura y protuberancias de formato angular.

El proceso de corrosión continúa mientras exista diferencia entre los potenciales químicos de los diferentes componentes, siempre y cuando los productos de reacción no lo impidan con anterioridad (como en el caso de la disolución indirecta) o existan otros factores cinéticos limitantes. Al final del proceso, la escoria habrá ingresado al refractario hasta una cierta distancia (penetración), definiendo una región donde se ha modificado la composición, microestructura y textura original [Poirier et al. (2008)]; además, éste habrá sufrido una pérdida de masa irreversible (desgaste).

I. 3) Evaluación de la corrosión por escorias

La mayor dificultad para estudiar la corrosión radica en ser un proceso multivariable, que depende tanto de características del material como del agente reactivo, sumado a condicionantes externos como la temperatura, la atmósfera, la agitación, el tiempo, entre los más importantes. La diversidad de composiciones refractarias y de agentes corrosivos, sumado a las importantes variaciones en las condiciones ambientales hacen que la utilidad de la evaluación de la corrosión a escala laboratorio sea a veces

cuestionada dado que la extrapolación de datos a la planta es limitada por la dificultad de reproducir las condiciones experimentales de la práctica real [Poirier et al. (2007)]. Aún así, la posibilidad que brinda la evaluación controlada y aislada de la corrosión (que en la práctica industrial se superpone a otros procesos de desgaste del material: sollicitación mecánica, erosión, abrasión, choque térmico) de elaborar mecanismos de reacción es clave para comprender el comportamiento de los materiales, establecer las propiedades que controlan el proceso y proponer estrategias para mejorar el rendimiento del refractario en servicio. Aún así, los ensayos de laboratorio no eliminan por completo la necesidad de las pruebas industriales, pero al menos pueden contribuir a reducir el número de ellas.

Como en todo proceso químico, el tratamiento del problema de la corrosión del refractario por la escoria debería abordar integralmente sus tres dimensiones: fenomenológica, termodinámica (condiciones de equilibrio) y cinética (velocidades y mecanismos de reacción).

3. 1) MÉTODOS EXPERIMENTALES

Existen actualmente varios ensayos disponibles a escala laboratorio, que incluso se pueden modificar para evaluar diferentes aspectos del problema de la corrosión [Saito et al. (2002); Tanaka (2002); Teng (2014)]. Los ensayos se dividen básicamente en dos grupos, *dinámicos* y *estáticos*, teniendo en cuenta si existe o no movimiento relativo entre la escoria y el material refractario, respectivamente.

Como ensayo estático se destaca el *de crisol* ('cup test', Figura I-3), en el que una muestra del material refractario contiene un receptáculo en el que se coloca la escoria. El conjunto se lleva a la temperatura del ensayo por el tiempo establecido. Este método ha sido ampliamente utilizado debido a su sencillez y a que brinda rápidamente información sobre el comportamiento a la corrosión del material. Es importante tener en cuenta que las dimensiones del crisol deben ser suficientes para garantizar que la escoria no lo infiltre.

Los indicadores de corrosión típicos en este tipo de ensayos son el porcentaje de desgaste, la penetración de la escoria y las fases formadas por el contacto de la escoria y el refractario [Bates (1987); Braulio et al. (2011); Guha (1997); Muñoz et al. (2015); Zhang et al. (2000)]. Los dos primeros brindan un dato cuantitativo, mientras que el análisis de las fases es fundamental para comprender los aspectos más básicos del fenómeno de corrosión de un sistema en particular. Estos ensayos tienen la

desventaja de que la escoria puede saturarse, debido a que no se repone durante el tratamiento, y que no establecen gradientes térmicos; este es un escenario poco probable en la industria debido a que, además, no hay movimiento relativo entre el refractario y la escoria como realmente sucede en la práctica.

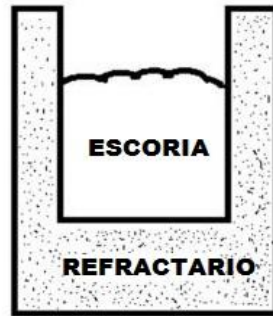


Figura I-2. Esquema del ensayo de crisol.

Para la evaluación de la corrosión dinámica existen varios métodos, entre ellos el ensayo *de inmersión* ('dipping-test', Figura I-3), en el que se utiliza una barra cilíndrica o prismática obtenida del refractario, sumergida en la escoria líquida.

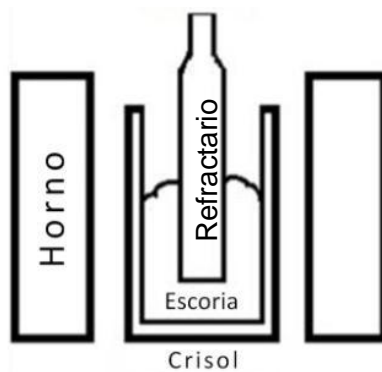


Figura I-3. Esquema del ensayo de inmersión.

Este ensayo fue desarrollado por fabricantes de refractarios para la industria del vidrio, ya que el ensayo simula efectivamente los patrones de flujo convectivo en un tanque de vidrio [Lee y Zhang (1999)]. Mediante la rotación de la probeta del material, este método simula el movimiento relativo entre la escoria y el refractario, que se produce

frecuentemente en la práctica industrial debido a las condiciones en las que se realizan las operaciones siderúrgicas.

Si bien los indicadores de la corrosión son similares al caso del ensayo estático, se debe considerar que el movimiento relativo de la escoria puede generar erosión. Además, en el caso de realizarse el calentamiento en horno de inducción (una práctica común en este tipo de ensayo) otro aspecto a tener en cuenta es la presencia de campos electromagnéticos, que tienen efecto sobre el comportamiento del material, tal como ha sido reportado [Li et al. (2012a)].

Otro método utilizado para evaluar la corrosión es el conocido como “ensayo de corrosión en horno de inducción”; dado que el modo de calentamiento produce cierto movimiento del fundido, se considera un método dinámico [Teng (2014)]. En este ensayo, se construye un crisol poligonal directamente con los ladrillos refractarios. Dado que el modo de calentamiento requiere de un elemento que conduzca la electricidad, se colocan dentro del crisol escoria y el metal, que se funden al ser calentado por inducción. Con este método pueden establecerse gradientes de temperatura y control de la atmósfera, logrando simular más efectivamente las condiciones de servicio. Completado el tiempo de ensayo, se enfría el sistema, se retiran el metal y la escoria sobrante, y se desmantela el conjunto.

3. 2) SIMULACIÓN TERMODINÁMICA

Siendo la fuerza impulsora la incompatibilidad entre el refractario y la escoria, y que la corrosión se produce para lograr el equilibrio termodinámico del conjunto, su análisis en base a estas consideraciones resulta muy provechoso en términos de la comprensión del proceso. El problema que surge inmediatamente es la gran cantidad de componentes que involucra un sistema de este tipo, ya que manipulación de diagramas de equilibrio de fases condensadas para más de tres componentes exige de un conocimiento experto. Una solución a este problema la han brindado los paquetes comerciales como Thermocalc o Factsage, que permiten hacer este tipo de cálculos en sistemas multicomponentes, de manera relativamente sencilla. Aún así, se requiere de criterio fundado para evaluar la adecuación de los resultados.

La simulación termodinámica de los sistemas a través del uso de estos programas permite obtener el estado de equilibrio conociendo su composición química, la presión y la temperatura. En el caso del programa FactSage, los cálculos se basan en la minimización de la energía de Gibbs del sistema, y se obtienen como resultados la

naturaleza y proporción de los líquidos, sólidos y gases del estado de equilibrio, haciendo uso de una extensa base de datos termodinámicos (de elementos y compuestos puros y de soluciones).

Para llevar a cabo la simulación termodinámica del sistema escoria/refractario, hay actualmente disponibles varios modelos, en los que se intenta reproducir las condiciones reales lo más cercanamente posible [Berjonneau et al. (2009); Luz, A.P., Braulio, et al. (2011); Muñoz y Tomba Martinez (2015)]. Por ejemplo, el modelo propuesto por Luz y col. [Luz, A.P., Martinez, et al. (2011)], simula el cambio en la composición del fundido a medida que va interactuando con los componentes del refractario y su saturación. Una vez que el modelo ha probado ser adecuado para describir el sistema escoria/refractario, puede ser usado para predecir el estado de equilibrio en condiciones experimentales diferentes (cambios en la temperatura, en la composición de la escoria, etc.), y así reducir el número de ensayos experimentales, que son costos en tiempo y dinero. No obstante, los modelos no consideran todos los factores involucrados en el proceso de corrosión, ya que se basa en la composición química de los sistemas, por un lado, y no contempla aspectos cinéticos.

I. 4) Corrosión por escorias de refractarios AMC y MgO-C

El impacto producido por la incorporación de ladrillos MgO-C al revestimiento de los recipientes siderúrgicos, tanto a nivel industrial como académico, dio origen a numerosos estudios que abarcaron los diferentes aspectos del desempeño de estos materiales. Aún en la actualidad, estos refractarios siguen captando la atención de los diversos sectores involucrados en el desarrollo de materiales. La corrosión por escorias es un fenómeno que ha generado un volumen importante de publicaciones. Sin embargo, mucho de estos trabajos están focalizados en la evaluación de las escorias de convertidor, con alto contenido de FeO, a diferencia de las de cuchara, que son más ricas en CaO. Por otro lado, la variedad de métodos y condiciones experimentales ha producido una dispersión de datos bastante amplia, sin haber quedado aún resueltas algunas cuestiones relacionadas a la conveniencia de algunas estrategias de diseño. Los ladrillos AMC, por su parte, han generado un volumen muy inferior de publicaciones. A pesar de no estar sometidos a condiciones demasiado agresivas desde el punto de vista químico durante su servicio, la corrosión de estos refractario ha sido objeto de algunos reportes en el tema.

En el artículo de revisión de Lee y Zhang [Lee y Zhang (1999)], los autores han propuesto un esquema general para la corrosión de los refractarios óxido-C, que se muestra en la Figura I-4 (adaptada de [Lee y Zhang (1999)]):

- a) formación de una capa descarburada debido a la pirólisis de la resina y la oxidación del carbono residual y del grafito, principalmente por el FeO de la escoria (reacción (I-3)) o el O_2 atmosférico (reacción (I-1)),
- b) infiltración de la escoria en la capa descarburada y erosión de los agregados oxídicos por penetración de la escoria, favorecida por la alta temperatura, y
- c) reducción de los óxidos (reducción carbotermal en materiales con MgO y C), que resulta en una mayor sensibilidad a la erosión.

Luego de ser erosionados, los agregados son disueltos por la escoria.

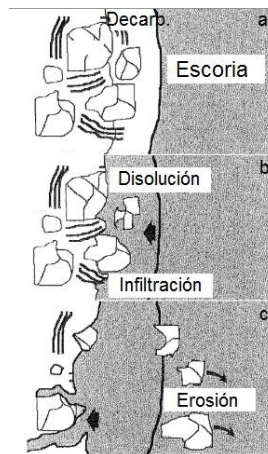


Figura I-4. Esquema de mecanismo de corrosión general de materiales óxido-C [Lee y Zhang (1999)]

El efecto que tienen ciertas variantes en la composición sobre el comportamiento de los materiales MgO-C ha sido abordado en varios trabajos, sin llegar a una opinión general sobre algunas cuestiones. Respecto a las variables de estudio analizadas en este trabajo (variación en el contenido de grafito y agregado de Al), se ha reportado que el aumento del porcentaje de carbono mejora la resistencia a la corrosión frente a escorias tanto ácidas como básicas, especialmente a partir de un contenido del 10 % p/p de grafito [Adolf et al. (2008)]. Por el contrario, Mattila y col. [Mattila et al. (2002)]

establecen que el incremento en el porcentaje de carbono de 5 a 10 % p/p produce un aumento en el desgaste por escorias de cuchara. A diferencia de estos estudios, en el trabajo de Li y col. [Li et al. (2000)] no llegan a una tendencia clara en cuanto a la influencia del contenido de grafito en la resistencia a la corrosión de refractarios MgO-C; sin embargo, se señala que la velocidad de corrosión aumenta con un contenido de este componente entre 0 y 15 % p/p, siendo más pronunciado el efecto cuando la escoria no contiene FeO.

Los reportes disponibles en relación al efecto del aluminio sobre la resistencia a la corrosión por escorias, al igual que en el caso del contenido del grafito, arriban a diferentes conclusiones. Lee y Zhang [Zhang y Lee (2001)] encontraron que la incorporación de 2 % p/p de Al no genera un cambio significativo en el índice de corrosión de materiales MgO-C, ya que por un lado mejora la resistencia a la oxidación, pero tiene un efecto negativo sobre la disolución de MgO por la escoria. Sin embargo, estos autores afirman haber encontrado un efecto positivo en la adición de Al frente a escorias básicas, mucho menos significativo en el caso de escorias ácidas. En el mismo trabajo se analiza el efecto de la formación de la capa densa de MgO en refractarios con distinta composición en antioxidantes, resaltando que el Al ayuda a que se forme esa capa. En la misma línea se encuentra el trabajo de Hunold [Hunold (2002)], que justifica el efecto positivo del Al por su rol en la formación de una capa de espinela que previene la penetración de la escoria líquida. Por su parte, Jansen [Jansen (2012)] ha destacado la incertidumbre respecto al uso de antioxidantes a escala industrial, ya que la evidencia respecto a sus beneficios está basada en ensayos de laboratorio, e incluso hay estudios que muestran que los antioxidantes reducen la resistencia al ataque de la escoria.

En el caso de los materiales AMC, el sistema se hace mucho más complejo al incorporar un componente más, que es mayoritario: la alúmina (Al_2O_3). Los trabajos dedicados al estudio de la corrosión de estos materiales son escasos, tanto en estudios de laboratorio como industriales. La mayoría de los trabajos reportados utilizan materiales preparados en el laboratorio, con composiciones *ad-hoc* y controladas, a excepción de los artículos publicados por el grupo de trabajo.

En los estudios publicados [Chatterjee y Eswaran (2009); Pötschke et al. (2003b); Resende et al. (2000)], se ha establecido que:

- con una escoria de bajo índice de basicidad, la resistencia a la corrosión de los materiales AMC aumentó con una cantidad de grafito entre 5-15 % p/p,

- un exceso en la cantidad de MgO, ya sea fina o gruesa, produce un grado excesivo de espinelización, que tiene como consecuencia la formación de grietas,
- el agregado de una proporción superior al 5 % p/p de MgO a composiciones de base Al_2O_3 -C aumentó la resistencia a la corrosión; sin embargo, un material AMC con un 25 % p/p MgO resultó en un comportamiento pobre en esta condición,
- el tipo de materia prima jugó un rol importante, siendo la bauxita menos resistente que una alúmina sinterizada,
- el contenido óptimo de C para minimizar la degradación química por escorias se encuentra en el rango 10-12 % p/p,
- la distribución granulométrica es clave en la resistencia a la corrosión; si bien agregados más grandes requieren más tiempo para ser disueltos, la disolución más rápida de las partículas finas favorece la saturación de la escoria.

El uso de espinela MgAl_2O_4 en las composiciones refractarias, ha sido un motivo de estudio en este campo. La espinela puede estar presente *per se*, añadida dentro de la mezcla que conformará el ladrillo, o formada *in situ*. Los ladrillos AMC son un caso de esta segunda alternativa, formándose espinela MA partir del Al agregado como antioxidante, o de las partículas más finas de Al_2O_3 , con el MgO. Dicho esto, también se deben considerar las propiedades de la espinela como un componente más que conforma el material refractario. La espinela puede alojar iones externos, en particular cuando tiene exceso de Al_2O_3 , ya que genera vacancias octaédricas en la estructura, permitiendo que se introduzcan los iones Fe^{+2} , Mn^{+2} y Mg^{+2} presentes en la escoria líquida. Esto aumenta la proporción de SiO_2 en el fundido y lo hace más viscosa y por lo tanto, menos propenso a penetrar el material [Lee y Zhang (1999)].

II) CARACTERIZACIÓN DE LOS LADRILLOS REFRACTARIOS

La caracterización exhaustiva de los ladrillos refractarios estudiados en esta tesis, AMC y MgO-C, se llevó a cabo mediante diversas técnicas, con el fin de obtener una descripción, lo más completa posible, de las diferentes características-propiedades de cada material. Algunas de las técnicas se basaron en normas, y otras fueron implementadas *ad hoc*. Además, se incluyó la simulación termodinámica de los estados de equilibrio de cada material en función de la temperatura.

II. 1) Parte Experimental

1. 1) PREPARACIÓN DE MUESTRAS

Para las tareas de caracterización se emplearon muestras representativas extraídas de los ladrillos refractarios, tanto en forma de polvo como de probetas o fragmentos, considerando la elevada heterogeneidad propia de este tipo de materiales.

1. 1. 1) Muestras en polvo

Para diversas técnicas de caracterización se requirió de muestras del material original en forma de polvo, de diferentes granulometrías. Para su obtención, se partió de un fragmento del ladrillo de aproximadamente 200 g. La reducción de tamaño se llevó a cabo en forma manual con martillo en una primera etapa, y luego con un mortero de carburo de tungsteno. Una vez logrado un tamaño de partícula menor a 1410 μm (tamiz malla N°14), se llevó a cabo la molienda en molino planetario (Planetary Micro Mill Pulverisette 7", Fritsch) a 595 rpm, en intervalos de 5 minutos, y una relación 2:1 en peso de bolas de acero a material, hasta obtener el tamaño de partícula deseado ($< 210 \mu\text{m}$ ó $< 75 \mu\text{m}$). Cuando fue necesario, las partículas más duras que no hubieran alcanzado el tamaño deseado, se molieron en forma manual con un mortero impacto.

Para asegurar la representatividad, previo a la extracción de muestras para los diferentes análisis, se realizó el cuarteo de los ~ 200 g del material original hasta obtener un 'batch' de ~ 20 -25 g de polvo

1. 1. 2) Conformado de probetas

Para otras técnicas de caracterización, tratamientos térmicos y ensayos, se requirieron probetas de forma regular como cilindros, discos y prismas. Las probetas se extrajeron directamente de los ladrillos originales por corte con disco y broca diamantados. En ambos casos se utilizó agua como refrigerante para cortes grandes y aceite para cortes finos.

1. 2) TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

1. 2. 1) Análisis microestructural

El análisis microestructural de los materiales refractarios originales, fue llevado a cabo utilizando microscopía óptica de luz reflejada (MOLR), microscopía electrónica de barrido (MEB) acoplada con espectrometría de energía dispersiva (EED) y observación a ojo desnudo, sobre superficies pulidas.

Para el acondicionamiento de las superficies, primero se llevó a cabo el embutido de la muestra con resina poliéster en vacío. Luego, se realizó un corte con cortadora a disco de baja velocidad, y sobre la superficie de corte se aplicó una capa adicional de resina. Después se procedió con el desbaste y pulido con papel de SiC de grados abrasivos 120 a 4000. Finalmente, se realizó el pulido final con diamante en pasta o aerosol de 6, 3 y 1 μm . Esta etapa se llevó a cabo utilizando alcohol isopropílico o etílico como lubricante.

El análisis por microscopía óptica de luz reflejada fue realizado con un microscopio Zeiss Axiophot. La microscopía electrónica de barrido se llevó a cabo con equipos Philips XL30 y Joel-6460.

1. 2. 2) Análisis granulométrico

La distribución granulométrica de los materiales refractarios originales fue realizada por tamizado de muestras obtenidas a partir de fragmentos (~ 150 g) tratados térmicamente. Este tratamiento se llevó a cabo con el objetivo de desgranar al material vía la pirólisis de la resina, y consistió en una permanencia a 400°C, durante 4 horas, en aire, con la posibilidad de mayor tiempo de permanencia en el caso que el material

no se desgrane completamente. Luego, el polvo obtenido se analizó por tamizado con una serie de tamices desde malla N° 1 (7200 μm) hasta malla N°400 (37 μm).

1. 2. 3) Análisis mineralógico

La determinación de fases cristalinas en los materiales originales fue llevada a cabo por difracción de Rayos X (DRX) sobre muestras en polvo < 75 μm (malla N°200). Se utilizó un difractómetro Panalitical X'PERT PRO, con radiación de Cu ($K\alpha$ 1,5418 Å), monocromador primario $K\alpha_1$, voltaje de 40 kV y 40 mA de corriente. En la mayor parte de los casos se realizó un barrido entre 20 y 70 $^{\circ}2\theta$, con un paso de 0,020 $^{\circ}$ y un tiempo de adquisición de 1,0 s por paso.

1. 2. 4) Análisis químico

Para el análisis químico cuantitativo del ladrillo refractario AMC se implementó una metodología *ad-hoc* debido a la variedad de componentes presentes (óxidos, metales, polímeros, grafito), sobre la base de la establecida para otros materiales del mismo tipo [Muñoz et al. (2014); Muñoz y Tomba Martinez (2013)]. En la Figura II-1 se muestra un diagrama del procedimiento experimental.

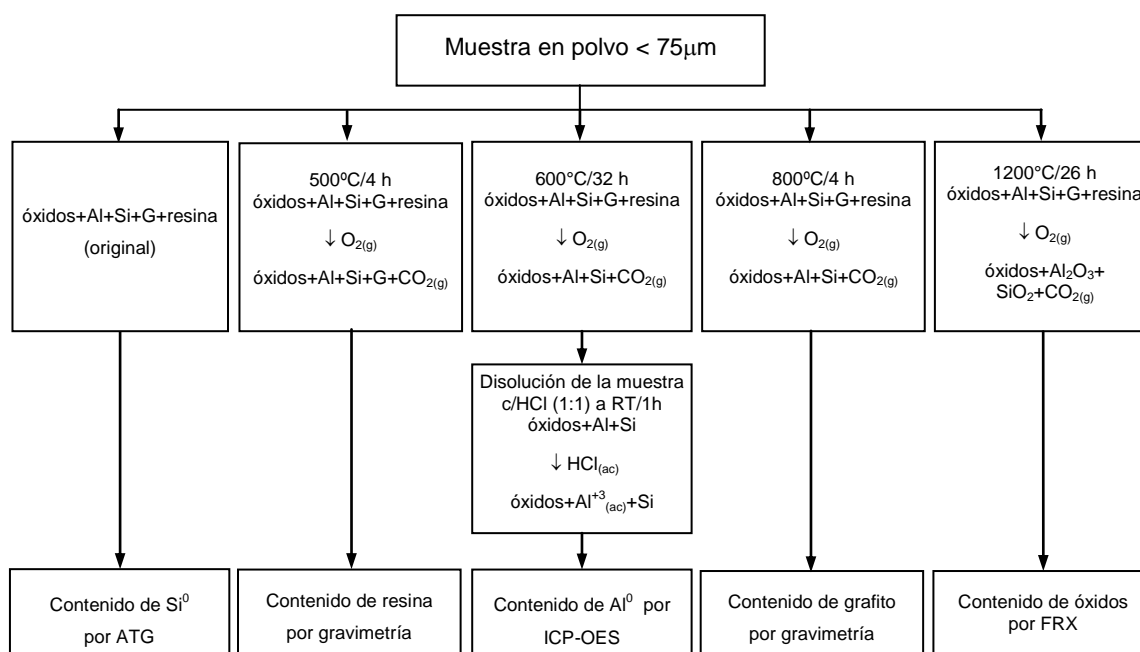


Figura II-1. Esquema de la metodología usada para el análisis químico (AMC).

Para el análisis por fluorescencia de Rayos X (FRX) se utilizó un espectrómetro PANalytical, MagicX (PW-2424), con un tubo de RX de ánodo de Rh (SUPER SHARP) y generador de 2,4 KW, el cual está equipado con un software analítico (IQ+) para análisis cualitativo y semi-cuantitativo, basado en la corrección inter-elemental a partir de parámetros fundamentales. La técnica de FRX fue aplicada a muestras en polvo (< 75 μm) tratadas a 1200°C para eliminar la resina y el grafito, y oxidar al Al y al Si. Se prepararon muestras en forma de perlas homogéneas y transparentes, empleando una perladora Perl'X3 de Philips y un crisol de Pt-Au. Las perlas se obtuvieron por fusión a 1050°C de una mezcla homogénea de la muestra problema en polvo con $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ anhidro. Para el análisis químico cuantitativo, se emplearon curvas de calibración obtenidas a partir de patrones certificados de materiales de aluminosilicatos (con una composición análoga a la muestras problema), en el siguiente rango de los componentes mayoritarios: 0,16 a 88,8 % p/p para Al_2O_3 y 0,96 a 43,5 % p/p para MgO.

Para cuantificar el Al metálico, se utilizó la técnica de espectroscopía de emisión óptica con plasma de acoplamiento inductivo (ICP-OES), usando un equipo Thermo Jarrell Ash IRIS Advantage Axial Plasma, con un generador de radiofrecuencia de 40,68 MHz y un detector de estado sólido (CIF, Charge Injection Device). El aluminio fue previamente separado de la muestra en polvo tratada a 600°C (para la eliminación de la resina y el grafito) por lixiviación de una solución acuosa con HCl (1:1). El grafito y la resina fueron cuantificados mediante la determinación de la pérdida de peso (gravimetría) de muestras en polvo tratadas a 500 y 800°C, respectivamente, con el objetivo de eliminar selectivamente cada uno de los componentes. Con este propósito se utilizó una balanza analítica Sartorius BP 221 S9. El Si metálico se cuantificó con una estrategia específica. Considerando la resistencia de este metal a disolverse en ácidos y álcalis, el contenido de silicio se determinó indirectamente por termogravimetría (ATG).

1. 2. 5) Análisis textural

Las medidas de densidad global (ρ_g) y porosidad aparente (π_a) de los ladrillos, se realizaron según la norma [DIN EN 993-1 (DIN 51056)] que se basa en el método de Arquímedes. Esta determinación se llevó a cabo por duplicado sobre probetas cilíndricas de 3 cm de diámetro y 5 cm de altura, usando kerosén como fluido de densidad conocida y una balanza analítica Sartorius BP 221 S. La densidad picnométrica del sólido (ρ_{pic}) fue determinada en kerosén a 37°C, por duplicado.

Luego, la porosidad verdadera (π_v) y la porosidad cerrada (π_c) se determinaron por cálculo, según:

$$\pi_v = \frac{(\rho_{pic} - \rho_b)}{\rho_{pic}} \times 100\% \quad (II-1)$$

$$\pi_c = \pi_v - \pi_a \quad (II-2)$$

Además, se realizó la medición de la densidad picnométrica en helio para el material AMC con un equipo Multipycnometer, Quantachrome Co, usando una muestra de ~ 4,6 g.

El análisis de la distribución de tamaño de poro de los materiales originales se llevó a cabo por intrusión de mercurio, con un equipo Micromeritics (USA) AutoPore II 9215 sobre fragmentos de los ladrillos de ~ 4,5 cm³. La permeabilidad de los ladrillos se determinó utilizando dos equipos alternativos, ambos de diseño y construcción caseros, y basados en el flujo de gas nitrógeno a través de la muestra, y la diferencia de presión del gas a la entrada y la salida. En uno de ellos (Instituto de Cerámica y Vidrio, Madrid, España) se emplea una probeta de 46 mm de diámetro por 2 cm de altura, y varía la diferencia de presión durante la determinación. El otro equipo (Instituto Argentino de Siderurgia) se basa en la norma [ASTM C 577-07], utilizando una probeta cúbicas (5 m de lado) a una diferencia de presión fija de 240 mmHg.

1. 2. 6) Análisis térmico

Los análisis térmico diferencial (ATD) y termogravimétrico (ATG) fueron llevados a cabo sobre muestras en polvo de los materiales originales, en equipos Shimadzu DTA-50 y Shimadzu TGA-50, respectivamente, hasta 1200°C (velocidad de calentamiento: 10°C/min), en aire. Se utilizó alúmina como material de referencia y portamuestra.

Además, sobre el material AMC se llevaron a cabo tratamientos térmicos estáticos sobre fragmentos del ladrillo para estudiar su evolución con la temperatura, considerando el efecto textural. Para esto se utilizaron muestras de aproximadamente 8 cm³ de volumen, que fueron tratadas a temperaturas entre 400 y 1400°C (velocidad de calentamiento: 10°C/min), en aire, con una permanencia de 4 h. Luego del

tratamiento térmico, los fragmentos fueron triturados y molidos, y analizados por DRX, con las mismas metodologías utilizadas para la obtención de polvos y el análisis mineralógico del material original.

El cambio linear permanente (CLP) fue evaluado para el refractario AMC, sobre la base de la [ASTM C 269-70]. Se realizaron 3 ciclos a 1000 y 1200°C, y 5 ciclos a 1400°C a probetas cilíndricas de 2,5 cm de diámetro y 5 cm de altura. Se utilizó una velocidad de 10°C/min hasta la temperatura del tratamiento, donde los cilindros permanecieron por 2 horas. Luego de cada ciclo, se midió la longitud de la probeta y se comparó con su longitud original (antes del primer ciclo). Además se determinó la densidad global y la porosidad aparente de las probetas tratadas a 1400°C luego de cada ciclo, con la misma metodología descrita anteriormente para los refractarios originales.

La resistencia a la oxidación de los materiales se llevó a cabo sobre probetas cilíndricas de 2,3 cm de diámetro y 2,5 cm de altura. Para el refractario AMC, las probetas se sometieron a tratamientos térmicos a 700, 1000, 1200 y 1400°C en aire, con una velocidad de calentamiento 10°C/min y 2 h de permanencia a la máxima temperatura. Para los materiales MgO-C sólo se evaluó la resistencia a la corrosión a 1400°C, empleando el mismo procedimiento. Sobre las probetas tratadas se determinó la variación de peso, y posteriormente se las embutió en resina poliéster, en vacío; los cilindros se cortaron transversalmente en el centro del eje de la probeta. Luego, se estimó el área decarburada por análisis de imagen de fotografías de la sección transversal, usando el programa ImageJ 1.6. Como área decarburada se consideró aquella región periférica en la cual se detectó visualmente una reducción del color oscuro. Se consideraron como indicadores de la resistencia a la oxidación el porcentaje de área decarburada (respecto a la superficie de la sección circular completa) y la variación porcentual de peso.

1. 3) SIMULACION TERMODINÁMICA

Para respaldar el análisis de la evolución térmica del refractario AMC, o bien estimarla en el caso de los ladrillos MgO-C, se calcularon las fases en equilibrio presentes en los materiales entre 700 y 1700°C. Con este objetivo se utilizó el paquete comercial FactSage V.7.1., que se basa en la minimización de la energía libre del sistema, a partir de lo cual se determina la naturaleza y contenido de cada una de las especies en equilibrio en determinadas condiciones de presión y temperatura. Para la simulación

se utilizó la composición química de los ladrillos, sin considerar las impurezas. Además, sólo se tuvo en cuenta la contribución del grafito al contenido de C, dado que la base de datos disponibles no contiene información acerca de la resina fenólica ni del carbono residual que se forma durante su pirólisis. Además, se consideraron dos posibles atmósferas gaseosas para los cálculos, con diferentes contenidos de O_2 . Para simular una atmósfera oxidante, el sistema se conformó con 100 g del refractario y 3 g de O_2 gaseoso, (una estimación grosera de la cantidad de este gas que entraría en contacto con el fragmento de ladrillo AMC durante los tratamientos estáticos para estudiar su evolución térmica) a presión atmosférica. Para simular una atmósfera no-oxidante, no se agregó oxígeno adicional.

II. 2) Resultados y discusión

2. 1) MATERIALES AMC

En este trabajo de tesis se evalúa un ladrillo AMC de uso comercial ($10 \times 15 \times 25 \text{ cm}^3$), diseñado para ser usado en la zona de impacto de cucharas de acería, al que se denominó AMC4. Además, se analiza comparativamente un segundo material AMC, denominado AMC1, que corresponde a un ladrillo comercial usado en cucharas siderúrgicas, previamente caracterizado [Muñoz y Tomba Martinez (2013)]. AMC1 es similar a AMC4 en cuanto al tipo de materias primas usadas en su formulación y el contenido de magnesio (5-6 % p/p), pero difiere en el componente antioxidante.

2. 1. 1) Datos provistos por el fabricante

El material AMC4 fue provisto por una industria siderúrgica local; en la Tabla II-1 se reportan los datos provistos por el fabricante del ladrillo, indicado para su uso en la zona de impacto de cucharas de acería.

Tabla II-1. Datos técnicos provistos por el fabricante del material AMC4

MgO	> 4,2 % p/p
Fe ₂ O ₃	< 0,6 % p/p
TiO ₂	< 1,6 % p/p
SiO ₂	< 4,1 % p/p
Al ₂ O ₃	> 80 % p/p
Liga	resina fenólica
Porosidad aparente	≤ 8 %
Densidad global	≥ 3,25 g/cm ³

2. 1. 2) Análisis microestructural

En las Figura II-2 a Figura II-4 se presentan imágenes obtenidas por MOLR y MED/EES de la microestructura del material AMC4.

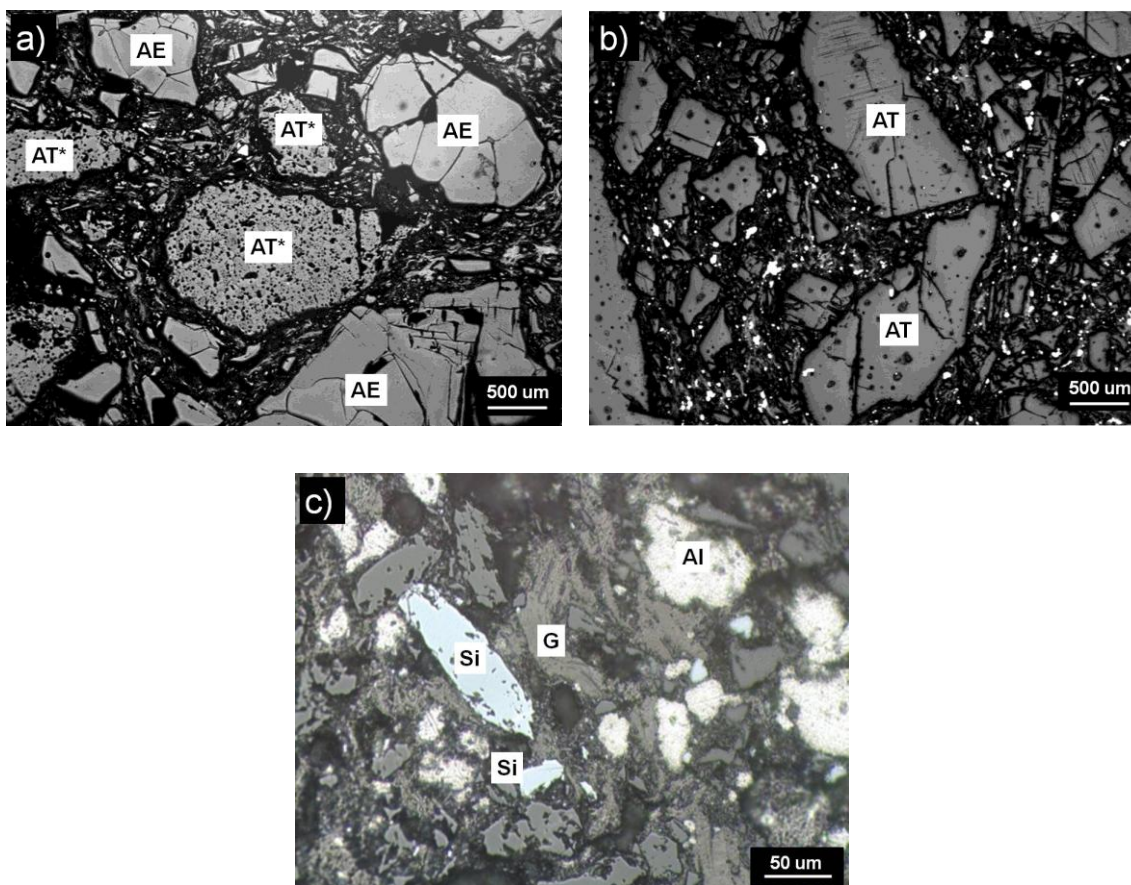


Figura II-2. Imágenes del material AMC4 (MOLR): agregados (a y b) y matriz (c) (AE: alúmina electrofundida marrón; AT: alúmina tabular; AT*: alúmina tabular de baja calidad; Si: silicio; G: grafito; Al: aluminio).

Se observan agregados típicos de alúmina electrofundida marrón (AE), como el que se muestra en la Figura II-2, con granos desarrollados, baja porosidad y segundas fases conteniendo Ti. Los granos de corindón en estas partículas contienen Ti y Fe en solución sólida, en proporciones < 1 % p/p. En los bordes de grano de los agregados AE se identificaron por EED porcentajes de SiO_2 , Al_2O_3 y TiO_2 entre 10 y 20 % p/p como componentes principales (Figura II-3), que podrían formar los titanatos de aluminio y fase vítrea que suelen presentarse como segundas fases en este tipo de alúmina.

Como otra fuente de corindón, se identificaron partículas de alúmina tabular (AT y AT*), más puras y porosas, tal como se muestra en la Figura II-5. A partir de la microestructura y la presencia de fases secundarias con porcentajes de Al_2O_3 , CaO y SiO_2 mayores a 8 % p/p, se considera que algunas de estas partículas (AT*) son de calidad inferior o fueron calcinadas en forma incompleta.

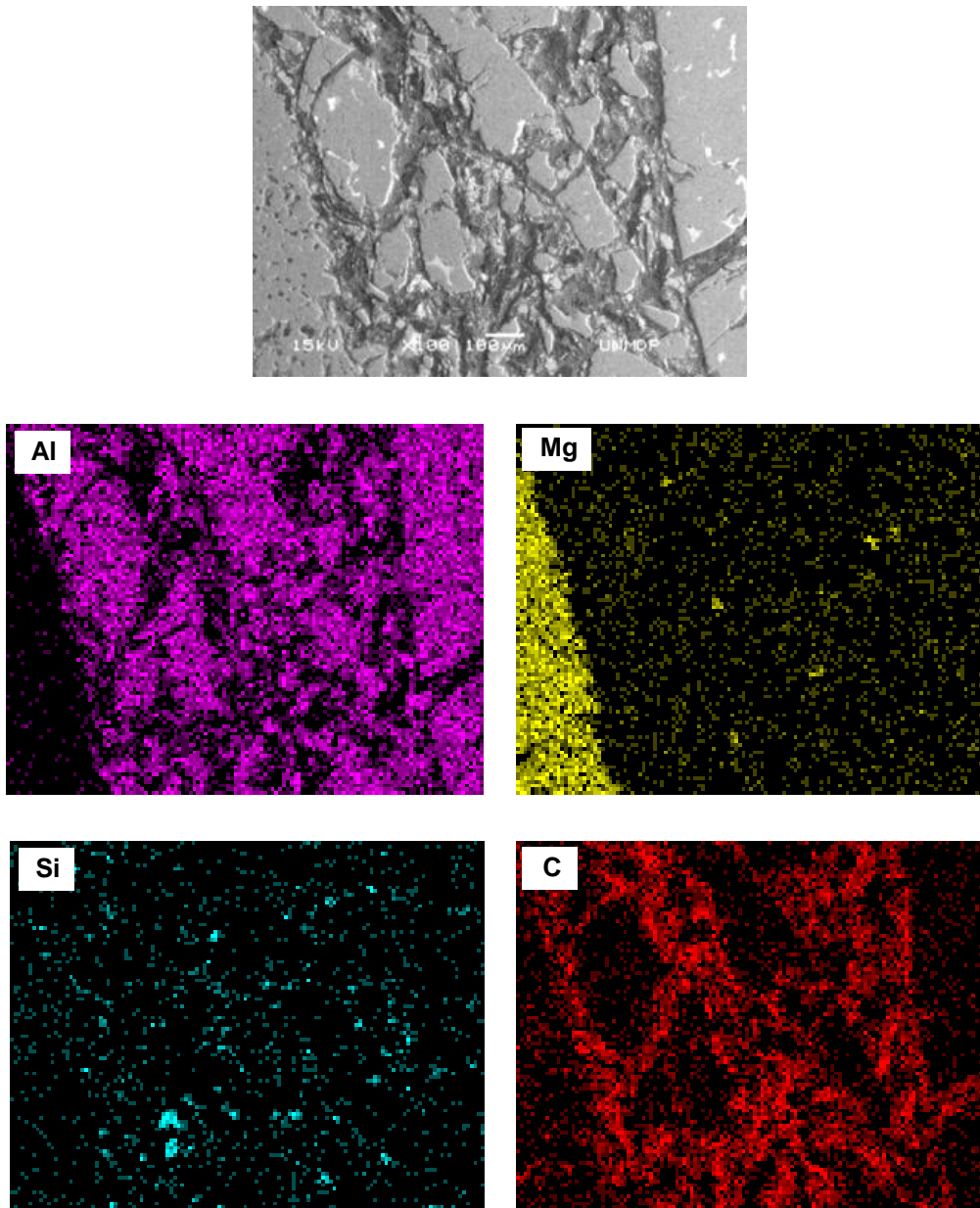


Figura II-3. Imagen del material AMC4 (MEB) y mapeos (EED) de Al, Mg, Si y C.

A partir del mapeo por EED, se encontró que la magnesia está presente en AMC4 como partículas sinterizadas gruesas ($> 100 \mu\text{m}$), como puede observarse en la Figura II-4. Estas partículas presentan fases secundarias en sus bordes de grano con una relación entre CaO , SiO_2 y MgO cercana a la correspondiente a impurezas típicas como C_2S y merwinita (C_3MS_2) [Bavand-Vandchali, Sarpoolaky, Golestani-Fard, y Rezaie, H.R. (2009); Li et al. (2012b); Redecker et al. (2015)], y pequeñas cantidades de Fe y Ti.

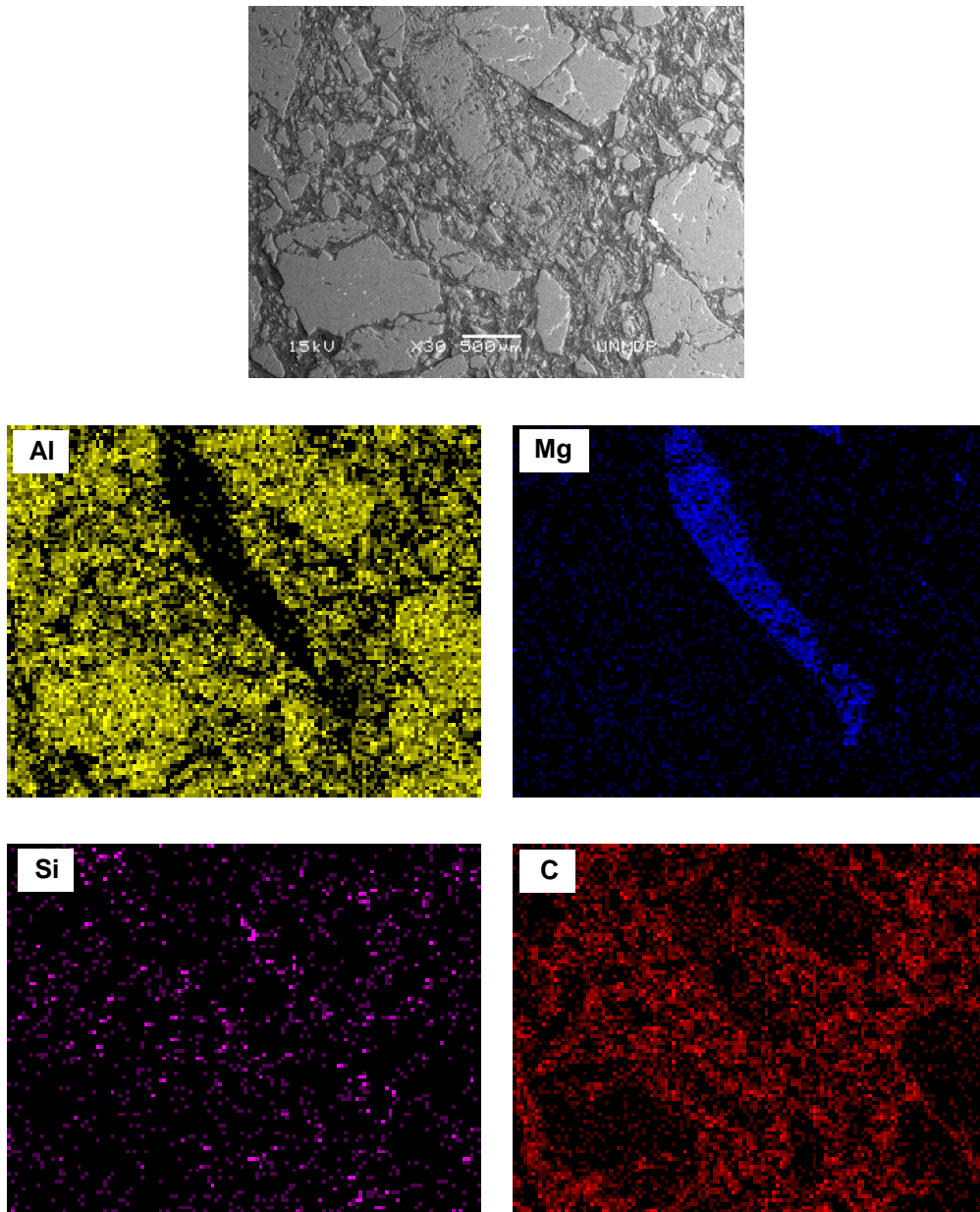
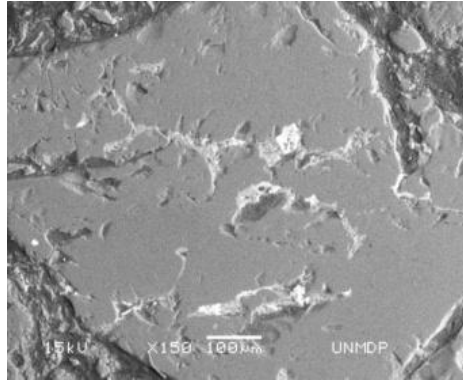


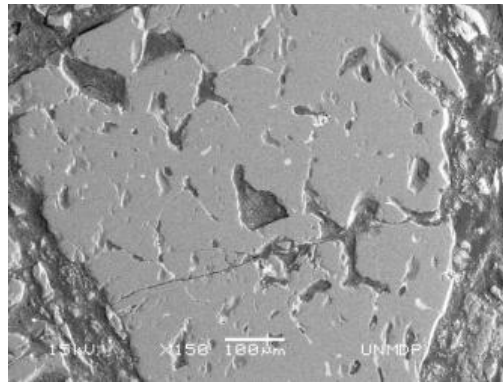
Figura II-4. Imagen del material AMC4 (MEB) y mapeos (EED) de Al, Mg, Si y C.

El análisis microscópico por MOLR y MEB/EED reveló la presencia de escamas de grafito, aluminio y silicio como antioxidante, así como partículas finas de alúmina, formando parte de la matriz de AMC4 (Figura II-3 y Figura II-4). Las partículas de grafito tienen una pureza mayor a 96 % p/p, con los componentes minoritarios típicos de las cenizas presentes como impurezas, tales como Al, Si, Mg y Fe. Por su parte, se determinó para las partículas de aluminio y silicio una pureza < 90 % p/p, con pequeñas cantidades de diferentes solutos en cada caso (Fe, Ca, Mg, Ti, etc.).



Mg	1,3 %
Al	5,6 %
Si	8,3 %
Ca	1,4 %
Ti	5,7 %
Fe	0,6 %

Figura II-5. Imagen de un agregado de alúmina electrofundida marrón (MEB) y composición en borde de grano (EED; % en átomos)



Mg	2,1 %
Al	9,4 %
Si	10,8 %
Ca	3,0 %
Ti	2,2 %
Fe	0,7 %

Figura II-6. Imagen de un agregado de alúmina tabular (MEB) y composición en borde de grano (EED; % en átomos)

Para las escamas de grafito se estimaron longitudes, espesores y relaciones de aspecto entre 125-25 μm , 27-8 μm y 3,9-4,6, respectivamente. Además, la mayor parte de las partículas de Al (~ 80 %) presentan tamaños entre 10 y 50 μm , con un valor máximo cercano a 60 μm . Las partículas de Si resultan similares en tamaño a las de aluminio.

2. 1. 3) Análisis mineralógico

En la Figura II-7 se muestra el difractograma del material refractario AMC4, a partir del cual se confirmó la presencia de las principales fases cristalinas identificadas en el

análisis microscópico. Se identificó corindón (α -Al₂O₃; ficha ICDD¹ N°: 00-011-0661) como fase mayoritaria, junto con periclasa (MgO; ficha ICDD N°: 00-045-0946) y grafito (C; ficha ICDD N°: 00-041-1487). También se detectaron pequeños picos de aluminio (Al; ficha ICDD N°: 00-004-0787) y silicio (Si; ficha ICDD N°: 00-027-1402), tal como fueron observados por microscopía. No se registraron picos correspondientes a las impurezas típicas de las materias primas, tales como brucita (Mg(OH)₂), hematita (Fe₂O₃) o compuestos conteniendo Ti.

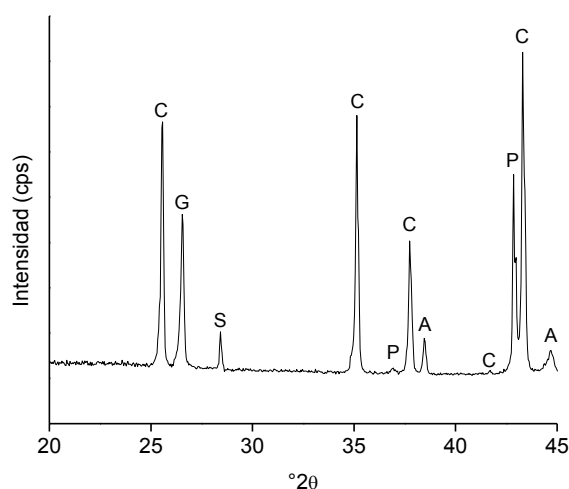


Figura II-7. Difractograma del material AMC4.

(C: corindón; G: grafito; P: periclasa; S: silicio; A: aluminio)

2. 1. 4) Análisis granulométrico

En la Figura II-8 se muestra la distribución del tamaño de partícula de los componentes del refractario AMC4. Este material tiene partículas más pequeñas que 4,76 mm (malla N°4), con un porcentaje de partículas finas (<100 μ m) y muy finas (<37 μ m) de 14 % y 10 % (en peso), respectivamente. Como puede observarse en el gráfico de la Figura II-8 hay una discontinuidad granulométrica entre 297 μ m (malla N°50) y 350 μ m (malla N°45); por esta razón, en la Tabla I-2 se reportan los parámetros estadísticos D₁₀, D₅₀ y D₉₀ para ambas fracciones, > 350 μ m y < 350 μ m.

¹ International Centre for Diffraction Data (ICDD) (1998). Powder Diffraction File Database. Newton Square, EE. UU.

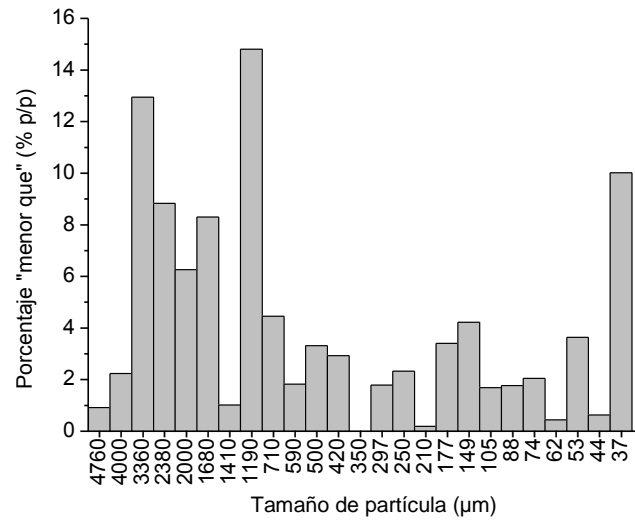


Figura II-8. Distribución de tamaño de partícula del material AMC4.

Tabla II-2. Parámetros granulométricos estadísticos de materiales AMC.

Fracción	Parámetro	AMC4	AMC1
> 350 μm	D ₁₀ (mm)	0,53	0,59
	D ₅₀ (mm)	1,59	1,60
	D ₉₀ (mm)	3,09	3,70
< 350 μm	D ₁₀ (μm)	< 37	<37
	D ₅₀ (μm)	70	48
	D ₉₀ (μm)	226	230

Del análisis de los patrones de DRX de muestras de las siguientes fracciones granulométricas (mostrados en la Figura II-9): < 62 μm, entre 300 μm y 2 mm, y >2 mm, resultó que la magnesia está concentrada en la fracción granulométrica intermedia. En este análisis se compararon las intensidades relativas de los picos de periclasa y corindón a 42,9 y 43,3 °2θ, respectivamente.

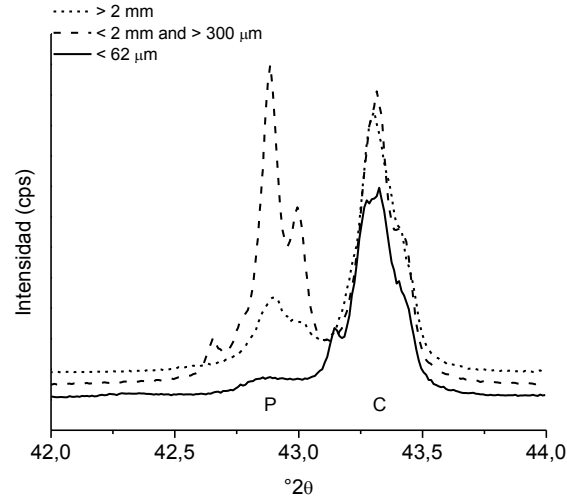


Figura II-9. Difractogramas de diferentes fracciones granulométricas de AMC4.

2. 1. 5) Análisis textural

Los valores de densidad y porosidad del material AMC4 se reportan en la Tabla II-3. La densidad picnométrica (ρ_{pic}) está en acuerdo con las densidades de los principales componentes del refractario (alúmina tabular $\sim 3,9 \text{ g/m}^3$; alúmina electrofundida marrón $3,92 \text{ g/m}^3$ - $3,94 \text{ g/m}^3$; magnesia sinterizada $\sim 3,4 \text{ g/m}^3$; grafito $\sim 2,2 \text{ g/m}^3$; resina $\sim 1,2 \text{ g/m}^3$; aluminio $\sim 2,7 \text{ g/m}^3$; silicio $\sim 2,3 \text{ g/m}^3$). El valor de densidad picnométrica medido en He fue de $3,5880 \text{ g/cm}^3$, muy cercano al determinado en kerosén. Además, AMC4 exhibió una cantidad similar de poros abiertos (π_a) y cerrados (π_c) en su estructura.

Tabla II-3. Valores de densidad y porosidad de materiales AMC.

Material	$\rho_g \text{ (g/cm}^3\text{)}$	$\rho_{pic} \text{ (g/cm}^3\text{)}$	$\pi_a \text{ (%)}$	$\pi_v \text{ (%)}$	$\pi_c \text{ (%)}$
AMC4	$3,33 \pm 0,02$	$3,58 \pm 0,03$	$3,6 \pm 0,1$	7 ± 1	3 ± 1
AMC1	$3,45 \pm 0,02$	$3,14 \pm 0,02$	$6,7 \pm 0,1$	9 ± 2	2 ± 2

La distribución del tamaño de poro del refractario AMC4 se grafica en la Figura II-10.

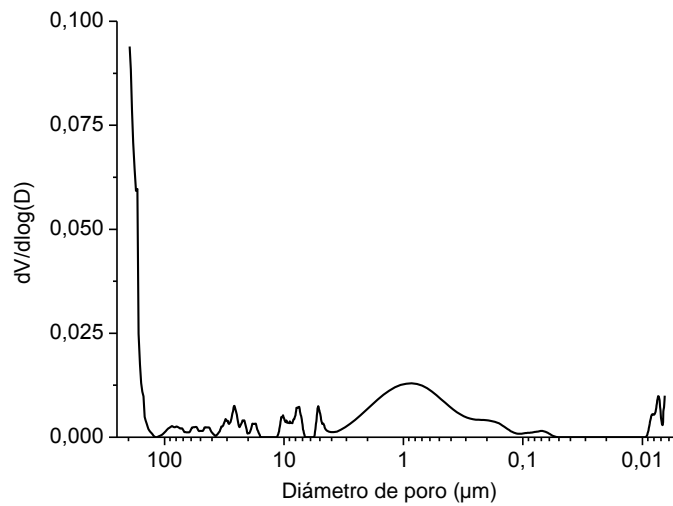


Figura II-10. Distribución de tamaño de poro del material AMC4.

La curva muestra las dos poblaciones típicas presentes en este tipo de materiales: poros mayores a 100 μm , los cuales corresponden a defectos de empaquetamiento, y poros <100 μm localizados entre los finos de la matriz y dentro de las propias partículas. La Tabla II-4 muestra la contribución de los diferentes tamaños de poros (D) en el rango de poros pequeños (<10 μm), donde se incluyen aquéllos que juegan un rol importante en la resistencia a la penetración de fluidos, < 1 μm [Shaobai et al. (2016)] y < 5 μm [Kashcheev y Semyannikov (1993)].

Tabla II-4. Distribución de tamaño para poros < 10 μm .

Materiales	Porcentaje en volumen (%)		
	10 μm < D < 5 μm	5 μm < D < 1 μm	1 μm < D
AMC4	44,2	42,7	13,0
AMC1	63,1	34,6	2,3

Respecto a la permeabilidad del material AMC4, sólo se puede asegurar que esta propiedad es menor a 0,3 mD, que es el límite de medición del equipamiento utilizado.

2. 1. 6) Análisis térmico

En la Figura II-11 se muestran los termogramas hasta 1200°C del material AMC4, donde se señalan los principales eventos térmicos en el gráfico de ATD. Los picos exotérmicos entre 200 y 500°C corresponden a la pirólisis de la resina, la cual es acompañada por una pérdida de masa (ATG) de 2,3 % p/p debido a la eliminación de compuestos volátiles. A 660°C se observa en el diagrama de ATD un pequeño pico endotérmico correspondiente a la fusión del aluminio metálico. El pico intenso ubicado a ~750°C en el diagrama de ATD corresponde a la oxidación directa del carbono; este proceso está asociado a una pérdida de peso de 3,8 % p/p. Sólo con estos datos, no es posible inferir si la oxidación del carbono residual proveniente de la resina se asocia con la primera o la segunda pérdida de peso.

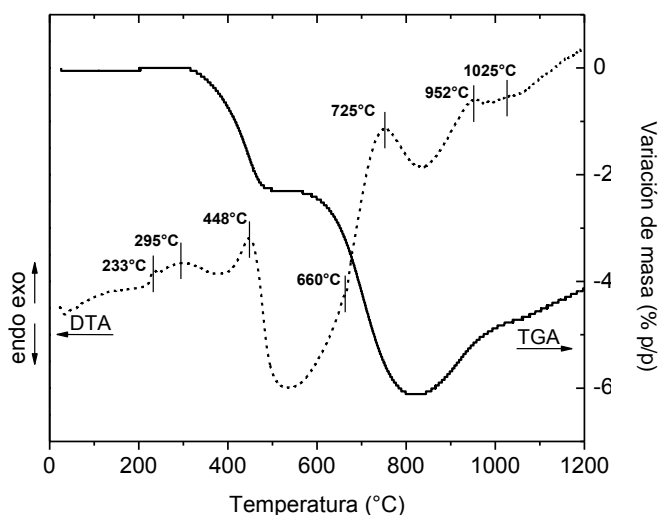


Figura II-11. Termogramas del material AMC4.

Otros picos de baja definición e intensidad fueron observados en la curva de ATD a temperaturas mayores a 900°C; en un ensayo adicional hasta 1400°C, tampoco se observaron picos bien definidos a temperaturas superiores a 1200°C. Estos picos pequeños pueden atribuirse a reacciones que involucran a los aditivos antioxidantes (Si y Al) propiamente dichos o a productos de su interacción, tales como las indicados en la Tabla II-5 [Baudín et al. (2004); Gokce et al. (2008); Muñoz et al. (2014); Muñoz y Tomba Martinez (2015); Uchida et al. (2005)]. La temperatura a la cual cada reacción tiene lugar se incrementa de la primera reacción (900-1000°C) a la última (alrededor de 1300°C). La reacción del aluminio con el carbono residual o el grafito para formar el

carburo metálico (reacción [3]), así como las reacciones relacionadas ([9] a [11]), difícilmente ocurran debido a la naturaleza de la atmósfera oxidante durante los barridos.

Tabla II-5. Reacciones entre los componentes de AMC4.

Reacción	$\Delta G_R^{1000^\circ\text{C}}$ (Kcal)	Δm (%)	ΔV (%)
[1] $2 \text{ Al}_{(s)} + 3/2 \text{ O}_{2(g)} \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_{3(s)}$	-303,60	+89	+166
[2] $\text{Si}_{(s)} + \text{O}_{2(g)} \rightarrow \text{SiO}_{2(s)}$	-163,28	+114	+146
[3] $4 \text{ Al}_{(l)} + 3 \text{ C}_{(s)} \rightarrow \text{Al}_4\text{C}_{3(s)}$	-32,13	0	+9
[4] $\text{MgO}_{(s)} + 2 \text{ Al}_{(l)} + 3 \text{ CO}_{(g)} \rightarrow \text{MgAl}_2\text{O}_{4(s)} + 3 \text{ C}_{(s)}$	-146,33	+89	+105
[5] $\text{MgO}_{(s)} + 2 \text{ Al}_{(l)} + 3/2 \text{ O}_2 \rightarrow \text{MgAl}_2\text{O}_{4(s)}$	-307,09	+51	+78
[6] $4 \text{ MgO}_{(s)} + 2 \text{ Al}_{(l)} \rightarrow \text{MgAl}_2\text{O}_{4(s)} + 3 \text{ Mg}_{(g)}$	+30,29	-34	-29
[7] $\text{MgO}_{(s)} + \text{Al}_2\text{O}_{3(s)} \rightarrow \text{MgAl}_2\text{O}_{4(s)}$	-3,43	0	+8
[8] $2 \text{ Si}_{(s)} + \text{CO}_{(g)} \rightarrow \text{SiO}_{(g)} + \text{SiC}_{(s)}$	-10,86	-29	-49
[9] $\text{Al}_4\text{C}_{3(s)} + 8 \text{ MgO}_{(s)} \rightarrow 2 \text{ MgAl}_2\text{O}_{4(s)} + 3 \text{ C}_{(s)} + 6 \text{ Mg}_{(g)}$	+92,73	-30	-36
[10] $\text{Al}_4\text{C}_{3(s)} + 2 \text{ MgO}_{(s)} + 6 \text{ CO}_{(g)} \rightarrow 2 \text{ MgAl}_2\text{O}_{4(s)} + 9 \text{ C}_{(s)}$	-260,50	+75	+50
[11] $\text{Al}_4\text{C}_{3(s)} + 2 \text{ MgO}_{(s)} + 3 \text{ O}_{2(g)} \rightarrow 2 \text{ MgAl}_2\text{O}_{4(s)} + 3 \text{ C}_{(s)}$	-582,03	+43	+10
[12] $3 \text{ Al}_2\text{O}_{3(s)} + 2 \text{ SiO}_{2(s)} \rightarrow 3 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_{2(s)}$	-3,67	0	+10
[13] $\text{SiC}_{(s)} + 2 \text{ MgO}_{2(s)} + 2 \text{ CO}_{(g)} \rightarrow \text{Mg}_2\text{SiO}_{4(s)} + 3 \text{ C}_{(s)}$	-56,00	+46	+70
[14] $\text{SiC}_{(s)} + 2 \text{ MgO}_{2(s)} + 3/2 \text{ CO}_{(g)} \rightarrow \text{Mg}_2\text{SiO}_{4(s)} + \text{CO}_{(s)}$	-216,70	+17	+3

Algunas de las reacciones de la Tabla II-5 son acompañadas de cambios de masa (Δm). De hecho, se observa un incremento continuo de masa en el termograma de ATG a partir de 840°C, el cual se desacelera cuando la temperatura alcanza los 1000°C aproximadamente. A 1200°C y 1400°C, la masa se incrementó un 2,1 y un 2,6 % p/p, respectivamente.

La Tabla II-6 muestra las fases cristalinas identificadas en los patrones de DRX de muestras en polvo de fragmentos de los ladrillos tratados a diferentes temperaturas, entre 400 y 1400°C, en aire.

Después del tratamiento a 400°C, las reacciones que ocurren en AMC4 no produjeron modificaciones en el patrón de difracción, ya que se relacionan con el primer paso de la pirólisis de la resina. Recién a 700°C se observaron cambios significativos, en

especial la reducción en la intensidad de los picos de difracción correspondientes al grafito. Ninguno de los picos de este componente fue detectado a partir de 1000°C en adelante.

Tabla II-6. Fases identificadas por DRX en muestras de AMC4 tratadas a diferentes temperaturas (la cantidad de + es un indicador de la proporción de cada fase; el número de ficha IDCC es indicado entre paréntesis).

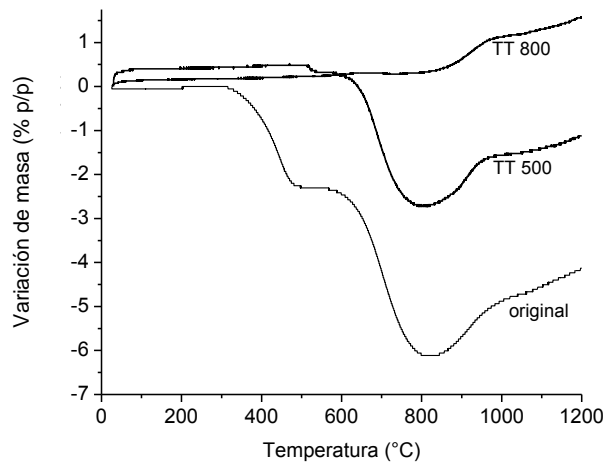
T	corindón (11-0661)	periclasa (45-0946)	grafito (41-1487)	aluminio (4-0787)	silicio (27-1402)	espinela (45-0946)	otros
AMC4	++++	++	++	+	+	n.d.	n.d.
400°C	++++	++	++	+	+	n.d.	n.d.
700°C	++++	++	+	+	+	n.d.	n.d.
1000°C	++++	++	n.d.	n.d.	+	+	Al ₄ C ₃
1100°C	++++	++	n.d.	n.d.	+	+	n.d.
1200°C	++++	+	n.d.	n.d.	+	++	n.d.
1400°C	++++	+	n.d.	n.d.	n.d.	++	TiO ₂ , Ti ₃ O ₅ mullita

Por el otro lado, la cantidad de aluminio disminuyó fuertemente después del tratamiento a 1000°C debido a la reacción con el carbono (probablemente el 'glassy-carbon' que es el más reactivo) para formar Al₄C₃ (reacción [3] de la Tabla II-5), previa fusión a 660°C, teniendo en cuenta la presencia de picos muy pequeños de esta fase (ficha ICDD N°: 00-001-0953) en un difractograma obtenido con un paso menor y un mayor tiempo de adquisición (ningún pico de Al₄C₃ fue identificado cuando el difractograma fue obtenido en las condiciones de rutina). Además, el Al (y también el carburo) pueden reaccionar con magnesia para formar espinela MgAl₂O₄ (ver las reacciones de la Tabla II-5); de acuerdo a lo que fue derivado del análisis por DRX, el primer indicio de la presencia de espinela aparece aproximadamente a 1000°C, cuando los picos de aluminio desaparecen completamente. La intensidad de los principales picos de periclasa parece decrecer recién a 1100°C. El contenido de magnesia disminuyó claramente a temperaturas mayores, y como consecuencia, la intensidad de los picos de espinela MA se incrementó. A 1400°C, la periclasa aún está presente en el material AMC4 tratado en las condiciones de este estudio. Con

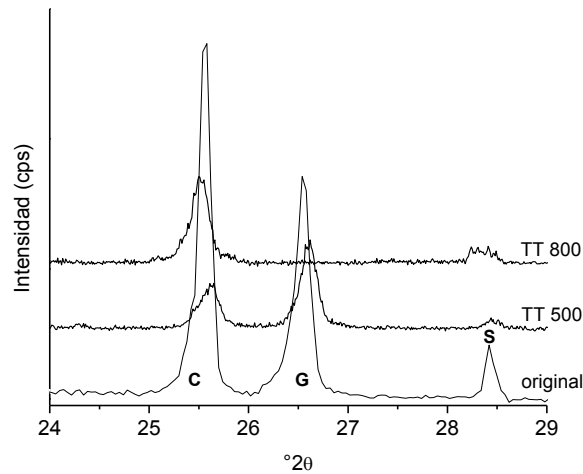
respecto a las transformaciones del silicio, la intensidad de sus principales picos de difracción disminuyó después del tratamiento a 1000°C; éstos desaparecieron cuando la temperatura alcanzó 1400°C [Taffin y Poirier (1994)]. Sin embargo, ninguna otra fase cristalina procedente de reacciones que involucran al silicio (ver Tabla II-5), fue identificada; tampoco se detectaron ninguna de esas fases en un fragmento de AMC4 tratado a 1400°C en lecho de grafito. Para obtener más información acerca de esos productos de reacción, fue llevado a cabo un tratamiento a 1400°C de una muestra en polvo de granulometría < 62 µm (que fue obtenida similarmente a la muestra para el análisis granulométrico). En el difractograma de Rayos X del polvo tratado, únicamente fueron detectados pequeños picos de mulita ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$; ficha ICDD N°: 00-001-0613), seguramente producto de la reacción [12] de la Tabla II-5. La presencia de óxido de titanio, tales como rutilo (TiO_2 ; ficha ICDD N°: 00-021-1276) y Ti_3O_5 (ficha ICDD N°: 01-072-2101), fueron también identificados en la muestra tratada a 1400°C. Esas fases minoritarias provienen de las impurezas de Ti contenidas en la alúmina electrofundida marrón, típicas de esta materia prima, y ellas son responsables del color azul observado en partículas de las muestras de AMC4 tratadas a esta temperatura.

2. 1. 7) Análisis químico

A partir de los datos de ATD/ATG se definieron las temperaturas para llevar a cabo tratamientos térmicos conducentes a oxidar componentes específicos del refractario. Luego, los polvos tratados se analizaron por FRX, ICP-OES y gravimetría, de acuerdo al esquema de la Figura II-1 (sección 1. 2)). Las curvas de ATG de AMC4 tratado a 500 y 800°C por 4 h y los correspondientes difractogramas en la región de $^{\circ}2\theta$ donde el grafito tiene el pico más intenso (26,38 $^{\circ}2\theta$, ficha ICDD N°: 00-041-1487) se muestran en la Figura II-12. La pérdida de masa a temperaturas < 700°C asociadas a la pirólisis de la resina no aparece en la curva de ATG del polvo tratado a 500°C, aunque el escalón a ~ 800°C debido a la oxidación directa del carbono, persiste. La presencia de grafito se verifica en el difractograma de la muestra tratada a 500°C (Figura II-12b). Contrariamente, ninguna pérdida de masa se registró por ATG después del tratamiento a 800°C y consistentemente, el pico más intenso de grafito tampoco fue identificado en el correspondiente patrón de DRX (Figura II-12b). Esas observaciones confirmaron la efectividad de la eliminación de la resina y el grafito en forma separada en cada tratamiento térmico.



a)



b)

Figura II-12. Termogramas (a) y difractogramas (b) de muestras del material AMC4 original y tratadas térmicamente a 500°C (TT 500) y 800 °C (TT 800).

Los difractogramas de los polvos tratados a 600°C durante 32 h y 1200°C durante 26 h se presentan en la Figura II-13. La desaparición de los picos más intensos de grafito (26,38 $^{\circ}2\theta$; ficha ICDD N°: 00-041-1487) y la persistencia de los picos de aluminio (38,47 $^{\circ}2\theta$; ficha ICDD N°: 00-004-0787) y silicio (28,44 $^{\circ}2\theta$; ficha ICDD N°: 00-027-1402) fue confirmada en el difractograma de la muestra tratada a 600°C por 32 horas. Contrariamente, después del tratamiento a 1200°C, los picos principales de Al, Si y periclasa (ficha ICDD N°: 00-045-0946) no fueron identificados; en acuerdo con esto, en esta muestra fue detectada la fase espinela $MgAl_2O_4$ (ficha ICDD N°: 00-021-1152).

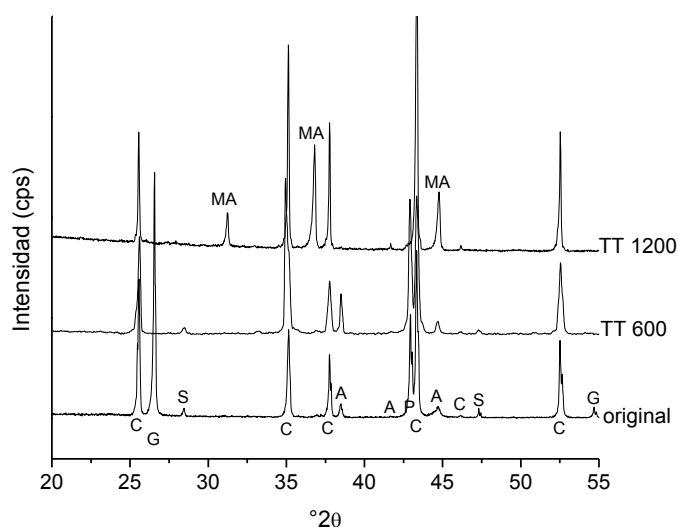


Figura II-13. Difractogramas de muestras del material AMC4 original y tratadas térmicamente a 600°C (TT 600) y 1200°C (TT 1200).

(C: corindón; P: periclase; G: grafito; A: aluminio; S: silicio; MA: MgAl_2O_4)

Como se mencionó anteriormente en este capítulo (sección 1. 2)), el silicio metálico es difícil de disolver en un medio líquido para poder medir su contenido con un método similar al utilizado para el Al. Teniendo en cuenta los resultados del análisis por DRX de la muestra tratada térmicamente a 1200°C por 26 horas (Figura II-13) donde ningún pico de Al y Si fue detectado, se asume que el incremento de masa exhibido en el termograma de ATG (en aire) en la muestra original de AMC4 entre 800°C y 1200°C (Figura II-11) fue principalmente una consecuencia de la oxidación del Al y el Si, según las reacciones [1] y [2] de la Tabla II-5 (de acuerdo al análisis de la evolución térmica, la formación de una pequeña cantidad de espinela también podría ocurrir). Así, la cantidad de silicio fue estimada por diferencia, considerando el incremento de masa en la curva termogravimétrica a 1200°C y la proporción en la que contribuye el aluminio, una vez que su contenido fue obtenido por ICP-OES.

En la Tabla II-7 se reporta la composición química del material AMC4. El contenido de Al y Si fue confirmado por DRX, utilizando el método de refinamiento de Rietveld para su cuantificación: 2,50 % p/p de Al y 0,17 % p/p de Si. La menor cantidad de silicio determinada por DRX podría ser una consecuencia de la orientación del grafito y las partículas de periclase (a pesar de los recaudos para evitarlo) y/o la ocurrencia de otro proceso tal como la formación de espinela superpuesta con la oxidación de Al y Si, ocasionando una sobrestimación en la proporción de Si obtenida a partir de los datos

de TGA. Por otra parte, el contenido de Ti fue mayor en comparación con la proporción de esta impureza en otros ladrillos AMC previamente caracterizados [Muñoz et al. (2014); Ortega et al. (2012)]. Esto podría ser una razón para la clara detección de óxidos de Ti en el material AMC4 tratado a 1400°C.

Tabla II-7. Composición química del material AMC4.

Componentes (% p/p)									
Al ₂ O ₃	Al	Fe ₂ O ₃	MgO	SiO ₂	Si	CaO	TiO ₂	resina	grafito
77,7	2,8	1,80	6,6	2,67	0,35	0,30	1,48	4,4	1,9
±0,5	±0,1	±0,05	±0,1	±0,05	±0,05	±0,05	±0,04	±0,1	±0,1

El contenido de resina, calculado como la pérdida de masa después del tratamiento térmico a 500°C, fue de 4,4 % p/p (Tabla II-7). Por el otro lado, el porcentaje de grafito fue estimado como la diferencia entre las pérdidas de peso luego de los tratamientos térmicos a 800 (6,3 % p/p) y 500°C, resultando en 1,9 % p/p (Tabla II-7). Teniendo en cuenta estos resultados, se concluye que el primer escalón en la curva de ATG (Figura II-11) es sólo debido a la eliminación de volátiles de la resina y no incluye la oxidación del carbono residual. Luego, la cantidad de volátiles del ligante orgánico es estimado en 2,3 % p/p. Buchebner y col. [Buchebner et al. (2001)] han reportado que el 45 % p/p de la resina fenólica se convierte en carbono residual; en consecuencia, el restante 55 % p/p corresponde a especies volátiles. Tomando en cuenta esta información, la cantidad de resina y carbono residual calculada a partir de los datos del termograma de ATG son 4,2 % p/p y 1,9 % p/p (0,45x4,2), respectivamente. Por otro lado, la segunda caída de masa en la curva termogravimétrica (3,8 % p/p) debería corresponder a la eliminación de grafito y carbono residual, a partir de lo cual la cantidad de grafito es estimada en 1,9 % p/p. Así, el contenido de resina y grafito estimado por ATG están en acuerdo con los valores determinados por gravimetría.

Teniendo en cuenta las consideraciones para la análisis racional aplicado a otros refractarios AMC [Ortega et al. (2012)], puede concluirse que las proporciones de fases presentes en AMC4 son, aproximadamente: 77,7 % p/p de corindón, 6,6 % p/p de periclase, 4,4 % p/p de resina fenólica, 2,8 % p/p de Al, 0,3 % p/p de Si, 1,9 % p/p de grafito y 6,3 % p/p de impurezas. Estos componentes minoritarios incluyen Fe₂O₃, SiO₂, CaO y TiO₂ y provienen de las fases secundarias típicas que acompañan a la

alúmina, la magnesita y las partículas de grafito [Ortega et al. (2012)], las cuales fueron también detectadas por MEB/EED.

El porcentaje de fases sólidas en equilibrio en AMC4 para temperaturas entre 700 y 1400°C, en atmósfera oxidante se reportan en la Tabla II-8.

Tabla II-8. Fases sólidas en equilibrio en AMC4 a temperaturas entre 700 y 1400°C.

T	Fases (% p/p)								
	Al ₂ O ₃	Al	MgO	espinela ⁽¹⁾	safirina ⁽²⁾	grafito	Si	SiC	mullita
RT	87,00	3,15	7,40	-	-	2,15	0,39	-	-
700°C	71,65	-	-	23,67	2,37	2,01	-	0,29	-
1000°C	71,47	-	-	23,85	2,37	2,01	-	0,29	-
1100°C	71,13	-	-	24,19	2,37	2,01	-	0,29	-
1200°C	70,38	-	-	24,95	2,37	2,01	-	0,29	-
1400°C	65,32	-	-	31,10	-	2,01	-	0,29	1,28

⁽¹⁾De 78,76 % p/p (700°C) hasta 47,1 % p/p (1400°C) de MgAl₂O₄

⁽²⁾Mg₄Al₁₀Si₂O₂₃

De acuerdo a la simulación termodinámica, las transformaciones significativas ocurren en AMC4 a 700°C, pero la composición mineralógica en equilibrio no cambia mucho a mayores temperaturas. A partir de 700°C en adelante, la MgO y el Al se convierten completamente a espinela, y a la fase ternaria safirina (Mg₄Al₅Si₂O₂₃, M₄A₅S₂). La fase “espinela” está constituida principalmente, pero no únicamente, de MgAl₂O₄ (MA); otras estructuras relacionadas con su carácter no estequiométrico, también son parte de esta fase. Esta es la razón por la cual, siendo el único sólido que contiene Mg, el porcentaje de espinela a 1400°C es mayor a la cantidad que puede ser formada si toda la MgO reacciona (~ 26 % p/p): la Al₂O₃ es probablemente disuelta en la estructura de la espinela, lo cual lleva a que la proporción de esta fase tienda a crecer con el incremento de temperatura.

Vale la pena destacar que la cantidad de grafito disminuye a 700°C, pero luego se mantiene constante hasta los 1400°C, reteniendo el 93 % de la cantidad original. Por el otro lado, el silicio reacciona con carbono para formar SiC, y a 1400°C la mullita se

encuentra en equilibrio como fase sólida, y en consecuencia, hay una mayor disminución en el contenido de alúmina.

Comparando la composición en equilibrio con los resultados experimentales de la evolución térmica de AMC4 entre 700 y 1400°C (Tabla II-6), la simulación termodinámica provee una buena descripción de las principales fases formadas, con diferencias en la cantidad y campo de estabilidad térmica de cada una. Esto es una consecuencia principalmente de los efectos de la textura y la granulometría, desestimados en la simulación termodinámica. Sin embargo, la cantidad de oxígeno utilizado para la simulación podría no ser suficiente para reproducir la atmósfera oxidante a la que realmente estuvieron expuestos los fragmentos del ladrillo. Las fases de equilibrio que no fueron identificadas por DRX en las muestras de AMC4 tratadas térmicamente fueron SiC y $M_4A_5S_2$. No puede descartarse que las cantidades de estas fases formadas hayan sido menores al límite de detección de la técnica de DRX. Sin embargo, es difícil que un sólido de composición ternaria se forme en un sistema real a una temperatura intermedia (entre 700 y 1200°C) debido a las restricciones en la difusión.

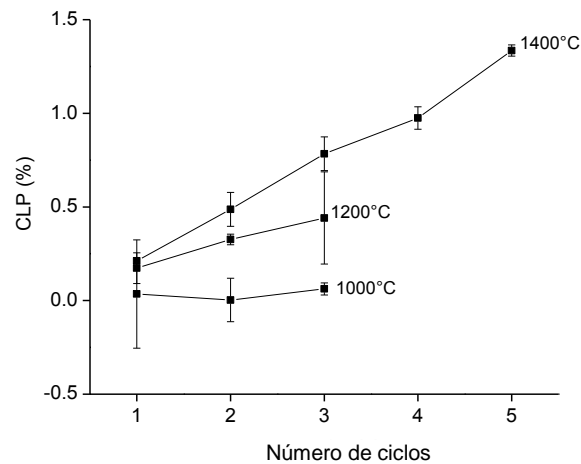
Por otro lado, el carburo Al_4C_3 no fue predicho como una fase en equilibrio, a pesar de que fue identificada por DRX después del tratamiento a 1000°C. Sin embargo, una simulación en condiciones menos oxidantes (sin la adición de 3 g de O_2), anticipa la formación de carburo de aluminio entre 700 y 1400°C. La detección de este sólido podría indicar que la presión parcial de oxígeno en el ambiente que rodeó las partículas de Al durante el tratamiento térmico de las muestras de AMC4 fue algo menor que la impuesta por la atmósfera externa.

2. 1. 8) Cambio lineal permanente

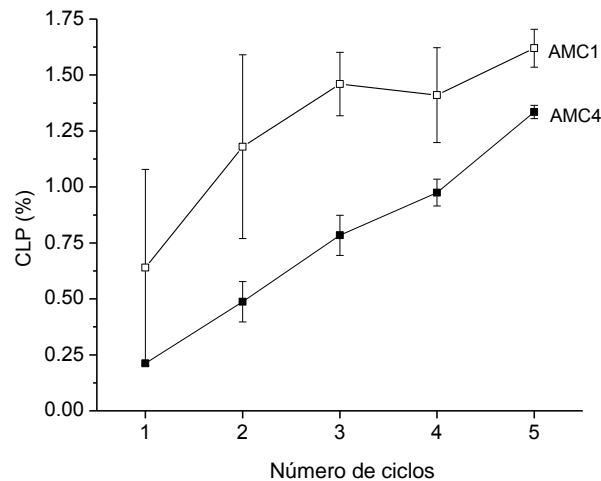
En la Figura II-14a se muestra el cambio lineal permanente (CLP) del material AMC4 en función del número de ciclos, para tres temperaturas diferentes (1000, 1200 y 1400°C). La variación de la densidad global y la porosidad aparente de las muestras después de cada ciclo se presenta en la Figura II-15.

El cambio lineal permanente es prácticamente nulo en los sucesivos ciclos a 1000°C. A 1200°C se observa un leve incremento en el CLP con el número de ciclos, aunque las variaciones en la densidad global y la porosidad aparente son similares a las determinadas luego de los tratamientos a 1000°C. Este comportamiento es debido a la formación de espinela MA (favorable a partir de 1000°C de acuerdo a lo determinado

por DRX), que es la causa de la expansión residual asociada a este tipo de refractarios. El efecto de la formación de espinela en la estructura del refractario depende de cuál de los diversos mecanismos es el que predomina (reacciones de la Tabla II-5), pero en general conduce a un aumento de volumen permanente. Además, la formación de espinela lleva a la reducción de la densidad del sólido y puede generar porosidad adicional y fisuras [Baudín et al. (2004); Kiyota, Y (2007); Watanabe et al. (1990); Williams y Hagni (1997)].

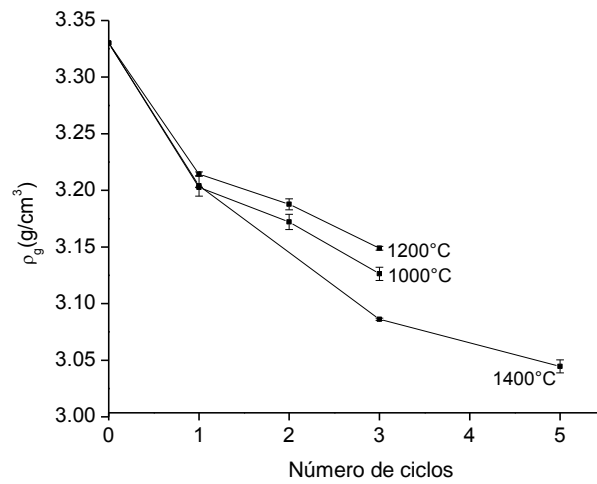


a)

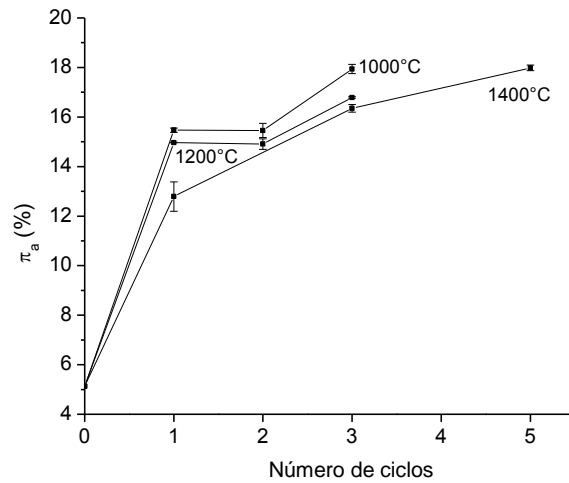


b)

Figura II-14. Cambio lineal permanente (CLP) en función del número de ciclos: AMC4 a diferentes temperaturas (a); AMC4 y AMC1 a 1400°C (b).



a)



b)

Figura II-15. Variación de la densidad global (a) y porosidad aparente (b) en función del número de ciclos en el ensayo de CLP.

A 1400°C hay un cambio significativo en la dimensión de las probetas, el cual es crece continuamente hasta el último de los cinco ciclos, alcanzando un CLP de 1,3 %. El cambio, en la densidad y la fracción volumétrica de los poros abiertos sigue la misma tendencia exhibida a temperaturas menores; la porosidad se incrementa más lentamente en función de los ciclos, lo cual es atribuido parcialmente al aporte de la sinterización de las partículas finas. Contrariamente, el valor de ρ_g después del tratamiento a 1400°C cae a valores más bajos para el mismo número de ciclos que aquéllos alcanzados luego de los tratamientos a 1000 y 1200°C. Esto es un indicador de un mayor avance en la formación de espinela, lo cual fue confirmado por DRX.

2. 1. 9) Resistencia a la oxidación

En la Figura II-16 se muestran las imágenes de las probetas tratadas térmicamente entre 700 y 1400°C en aire, junto con el material original. El porcentaje de área decarburada y la pérdida de masa a cada temperatura se muestran en la Figura II-17.

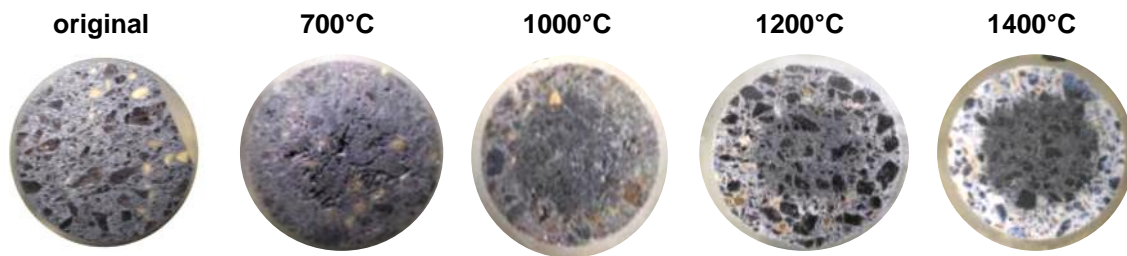


Figura II-16. Imágenes de la sección transversal de muestras de AMC4: original y tratadas térmicamente en aire.

A partir de 300°C, los principales procesos que involucra pérdida de masa son la pirólisis de la resina y la oxidación de grafito por oxidación directa, que también producen decoloración en la muestra. La pirólisis de la resina, como proceso térmicamente activado ocurre en todo el volumen de la muestra. Sin embargo, el efecto catalítico del oxígeno [Costa et al. (1997); Gardziella et al. (1992)] producirá un gradiente en el avance de la transformación a medida que el gas penetra el material. Mientras tanto, la oxidación directa de grafito ocurre principalmente en la capa exterior en contacto con el oxígeno del aire, y se extiende al interior de la probeta a medida que el O₂ ingresa a través de los poros, dando los patrones típicos observados en las superficies transversales de las muestras de la Figura II-16.

Después del tratamiento a 700°C, no se observó una zona decarburada en el material AMC4 (Figura II-16). De la mano de esta observación, se determinó una pérdida de masa (~ 4,3 % p/p) equivalente a la cantidad de resina del material, indicando que la pirólisis del ligante fue completa (incluyendo la oxidación del 'glassy-carbon'), aunque la oxidación directa del grafito no fue significativa después de 2 horas a 700°C.

Cuando el ensayo de oxidación se llevó a cabo a 1000°C, se detectó una notable área decarburada externa en la superficie transversal (pero no completa, ni siquiera en el área perimetral externa), sugiriendo que la pérdida de grafito ocurrió en esta condición. Sin embargo, se registró sólo un leve incremento en la pérdida de masa (Figura

II-17a). La razón de esta inconsistencia es que los procesos que involucran un aumento de masa, tales como la oxidación del silicio, por ejemplo (Tabla II-5), se superpusieron a la pérdida de grafito.

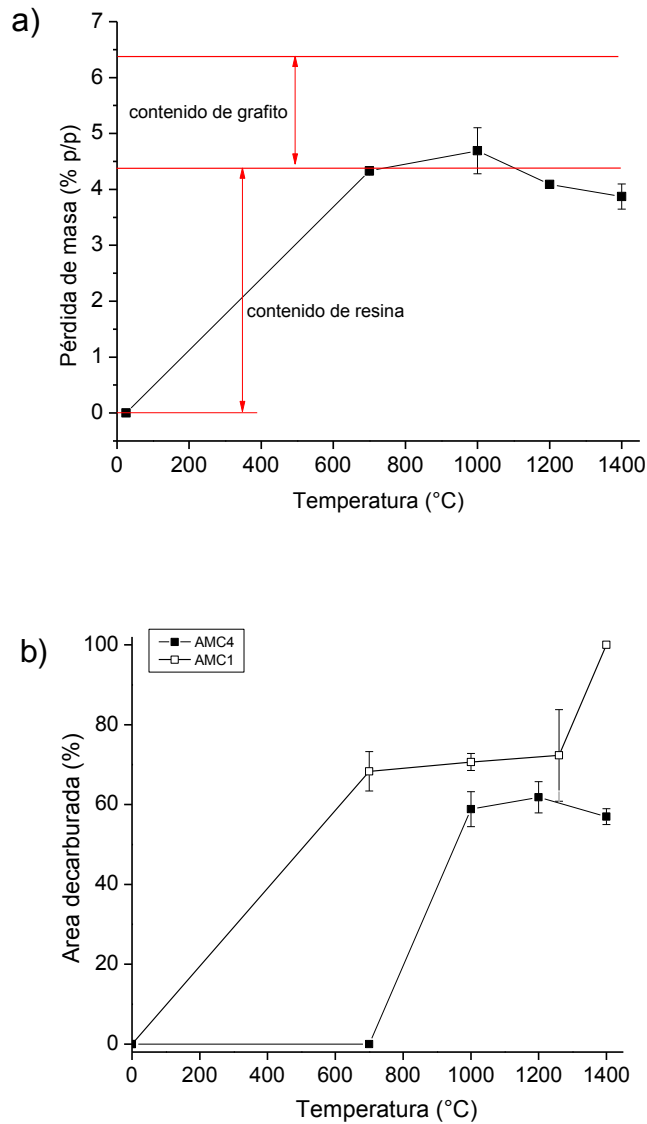


Figura II-17. Porcentajes de pérdida de peso para AMC4 (a) y área decarburada para AMC4 y AMC1 (b) en función de la temperatura del ensayo de oxidación.

A mayores temperaturas, 1200 y 1400°C, el porcentaje de área decarburada no mostró un cambio significativo, pero fue evidente una mayor decarburización de toda el área transversal, siendo más pronunciado a mayores temperaturas, especialmente

en la capa externa. Sin embargo, la pérdida de masa se redujo con respecto a la determinada después del tratamiento a 1000°C, lo cual indica el avance de aquellos procesos asociados con variaciones de masa positiva (ver reacciones de la Tabla II-5). Teniendo en cuenta que la formación de espinela podría ser es sólo parcial a 1400°C dada la granulometría de la periclasa [Nakagawa et al. (1995); Rigaud et al. (1995); Shojai et al. (2005)], la reducción carbotermal de la MgO (reacción (I-2)) que se iniciaría a esa temperatura, también puede contribuir con la pérdida de peso, en el caso de que los gases generados (Mg y CO) se pierdan en forma parcial o completa. Si se produjera la re-oxidación del Mg como MgO (capa densa) en las zonas más superficiales de la muestra, posiblemente en los espacios vacíos disponibles (poros, por ejemplo), este proceso reduciría la permeabilidad del material al oxígeno del aire, favoreciendo la resistencia de AMC4 a ser oxidado.

La constancia en el valor del área decarburada fue observada en otros materiales AMC, y ya ha sido discutida la razón de este comportamiento [Muñoz et al. (2015)]. El avance de la oxidación directa del grafito, responsable de la decoloración, depende de la interacción entre diversos factores [Muñoz et al. (2015)] que determinan la difusión del oxígeno en la probeta: la porosidad de la capa decarburada y la diferencia de la concentración de oxígeno entre la atmósfera externa y el interior de la probeta. Como puede inferirse de la Figura II-16, la fracción volumétrica de poros decrece de 1000 a 1400°C, lo cual puede ser una de las razones de la ausencia de cambios significativos en el avance radial del frente de decarburización. Por ejemplo, la formación de hollín como un sub-producto (formado por: $2CO(g) \rightarrow CO_2(g) + C(s)$) [Sadrnezhad et al. (2006)], podría bloquear los poros que contribuyen a reducir la porosidad y la pérdida de masa. Por otro lado, la contra-difusión de los productos de reacción gaseosos también podría inhibir parcialmente la entrada del O₂ gaseoso. La producción de Mg(g) y CO dirigiéndose hacia la periferia, en el caso de producirse la reducción carbotermal, especialmente en la parte más interna del material, podría jugar un papel en los dos procesos mencionados (formación de hollín e inhibición al ingreso de O₂).

2. 1. 10) Comparación con AMC1

En la Tabla II-9 se resumen las principales características y propiedades del ladrillo AMC1, previamente caracterizado [Muñoz et al. (2014)].

Tabla II-9. Resumen de las principales características de AMC1.

Fases principales (% p/p)	Corindón (Al_2O_3)	82,7 \pm 0,3
	Periclasa (MgO)	5,40 \pm 0,02
Fases secundarias (% p/p)	Grafito (C)	1,7 \pm 0,1
	Resina (C, O, H)	5,4 \pm 0,1
	Aluminio (Al)	1,39 \pm 0,02
Impurezas (% p/p)	Fe_2O_3 , SiO_2 , CaO, TiO_2 ⁽¹⁾	3,4 \pm 0,3
Porosidad aparente (%)		6,7 \pm 0,1
Permeabilidad ($\text{m}^3/\text{Nw/s}$) ⁽²⁾		0,013
Diámetro mínimo de poro (μm)		0,060

⁽¹⁾Impurezas, expresadas como óxidos, con contenidos > 0,1 % p/p; otras impurezas son: K_2O , P_2O_5 , Cr_2O_3 , MnO, ZrO_2 , SrO, ZnO.

⁽²⁾Para una diferencia de presión (ΔP) de 3 bar.

AMC4 y AMC1 tienen composición similar. Las principales diferencias son: la cantidad de Al, mayor en AMC4, y la presencia de silicio metálico como aditivo antioxidante. Por otro lado, en ambos refractarios fueron utilizadas como materias primas alúmina tabular y electrofundida marrón; la calidad de alúmina tabular en AMC4 parece ser inferior a la de AMC1. A pesar de la similitud en el contenido y tipo de magnesia (sinterizada), este componente parte de la fracción granulométrica fina (< 120 μm) en AMC1, a diferencia de la distribución en AMC4, donde estas partículas son más gruesas. Las escamas de grafito presentes en el material AMC4 son más pequeñas y con relación de aspecto menor a aquéllas que componen al refractario AMC1.

En la Figura II-18 se muestran las curvas acumuladas de distribución de tamaño de partícula para los dos materiales AMC, obtenida en el caso de AMC1 con el mismo procedimiento descrito para AMC4. Se observa una discontinuidad granulométrica a 350 μm , similar al observado en AMC4. Los parámetros estadísticos de cada población de tamaño de partícula, mayor y menor que 350 μm , se reportan en la Tabla II-2 para AMC1

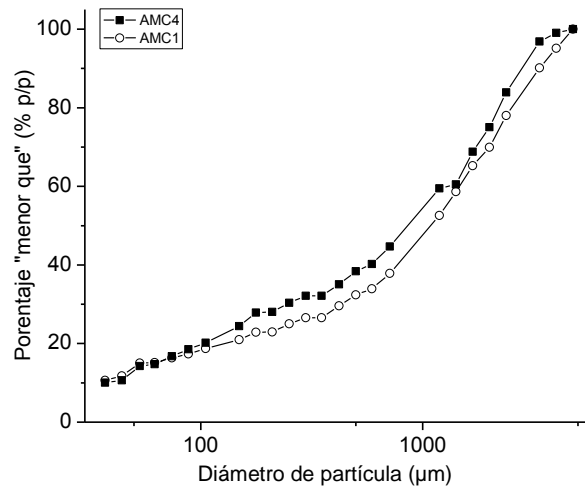


Figura II-18. Distribuciones del tamaño de partícula acumuladas de los refractarios AMC.

De acuerdo a las curvas acumuladas y parámetros estadísticos (Tabla II-2), AMC4 y AMC1 tienen distribuciones de tamaño de partícula similares, aunque la fracción granulométrica $> 350 \mu\text{m}$ de AMC1 es levemente más fina y más amplia que la de AMC4. Por debajo de este tamaño, las partículas de AMC1 son algo más finas: presentan un diámetro medio inferior al de las presentes en AMC4 (Tabla II-2), y la proporción de aquéllas $< 100 \mu\text{m}$ es levemente superior.

Con respecto a la textura de los ladrillos, en la Tabla II-3 se reportan los valores de porosidad de AMC1. Este refractario exhibe mayores porosidad total, que considera tanto poros abiertos como cerrados, y aparente. Ambos materiales AMC presentaron rangos de tamaño de poro similares, con diferencias en la distribución a lo largo de este rango. Los tamaños de poros más interesantes son los menores a $10 \mu\text{m}$, debido a que son los huecos interpartículas, los cuales juegan un rol importante en la resistencia a la penetración de fluidos. De acuerdo a lo reportado por Kashcheev y Semyannikov [Kashcheev y Semyannikov (1993)], los fluidos siderúrgicos no penetran poros menores a $5 \mu\text{m}$ en la estructura del refractario. La contribución de este rango de tamaño es bastante mayor en AMC4 ($\sim 85 \%$) que en AMC1 ($\sim 30 \%$). Por otra parte, el volumen de poros menor a $1 \mu\text{m}$ ha sido asociado con la permeabilidad de refractarios similares [Xu et al. (2014)]. Considerando los datos de la Tabla II-4, AMC4 tiene mayores proporciones que AMC1 de poros menores a $5 \mu\text{m}$ y a $1 \mu\text{m}$. La

presencia de partículas finas de silicio en AMC4 podría ser la razón de su distribución de poros en la región de pequeños tamaños.

Respecto a los valores de permeabilidad, el ladrillo AMC1 fue caracterizado usando un equipamiento diferente al utilizado para AMC4 [Muñoz et al. (2014); Ortega et al. (2012)], resultando en el valor reportado en la Tabla II-9 para una diferencia de presión (ΔP) de 3 bar. Con el objetivo de obtener una relación entre los valores de permeabilidad de AMC4 y AMC1, se consideró la distribución del tamaño de poros de ambos materiales. Como fue mencionado anteriormente, AMC4 tiene poros más pequeños que AMC1, con una proporción de poros incluso menores a $0,01\ \mu\text{m}$, siendo el tamaño de poro mínimo de AMC4 más pequeño que el de AMC1 ($< 0,01\ \mu\text{m}$ respecto a $0,06\ \mu\text{m}$). Relacionando esas características, y considerando su porosidad aparente levemente menor, se concluyó que AMC4 es menos permeable que AMC1.

Las diferencias en las características de los dos refractarios AMC analizadas hasta acá, tienen impacto en sus propiedades, tales como el CLP y la resistencia a la oxidación. En la Figura II-14b se grafican los valores de CLP para AMC4 y AMC1 en función del número de ciclos a 1400°C . En la Figura II-19, donde se presentan los difractogramas de ambos refractarios luego del primer ciclo a la temperatura indicada anteriormente, puede observarse que el avance en formación de espinela MA fue mayor en AMC1 (mayor intensidad de picos de MA y menor intensidad de los picos principales de periclase), lo cual fue atribuido al menor tamaño de partículas, especialmente de la magnesia [Nakagawa et al. (1995); Rigaud et al. (1995); Shojai et al. (2005)].

Esta es la principal razón que justifica que los valores de CLP de AMC1 resultaron siempre mayores que los de AMC4. En este último, la espinela se formó lentamente, lo que llevó a un incremento continuo del CLP con el número de ciclos. Por el contrario, en AMC1 el cambio en el CLP no fue significativo después del primer ciclo, debido a que la cantidad de MA fue casi la máxima (21 % p/p) durante el tratamiento térmico de esta primera etapa [Muñoz et al. (2014)].

Con respecto al ensayo de oxidación por aire, AMC4 exhibió una resistencia mayor a de AMC1 en el rango de temperatura evaluado, como puede ser inferido a partir del gráfico de la Figura II-17b, más aún a 1400°C . La buena resistencia de AMC4 a la mayor temperatura es principalmente atribuida a la presencia de Si [Behera y Mishra (2015); Ghosh et al. (2001)], el cual forma mullita, como fue determinado por el análisis de su evolución térmica. La ocurrencia de la reducción carbotermal de la MgO

presente en la fracción media-gruesa de AMC4, también podría tener un efecto positivo sobre la resistencia a la oxidación de este material. Debido a la granulometría más fina de este componente en AMC1, que reacciona rápidamente para formar espinela a menor temperatura, hace improbable que esta reacción juegue un papel en este refractario.

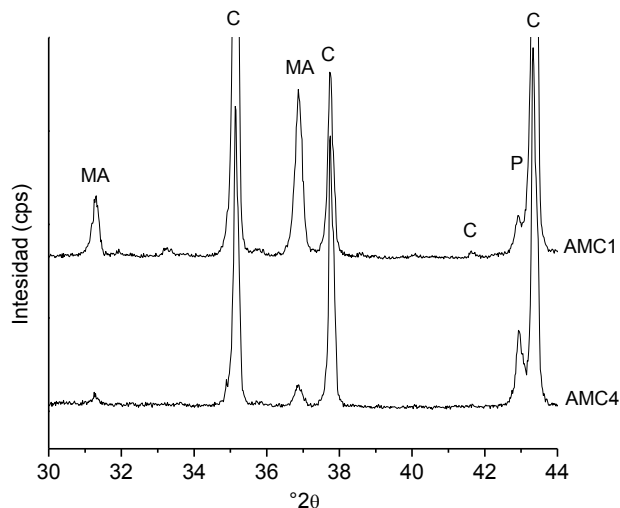


Figura II-19. Difractogramas de los materiales AMC después del primer ciclo del ensayo de CLP a 1400°C.

(C: corindón, P: periclasa, MA: $MgAl_2O_4$)

Es importante destacar que el carbono de AMC4 (grafito y 'glassy-C') mostró ser más susceptible a la oxidación que el presente en AMC1, como puede ser observado en los termogramas de ATG de los dos materiales, presentados comparativamente en la Figura II-20a: la temperatura donde finaliza la oxidación directa en AMC4 es menor a la de AMC1. Esto fue confirmado por ATD: el máximo del pico correspondiente a la oxidación de C fue a 725 y 914°C para AMC4 y AMC1, respectivamente. Este hecho se atribuye principalmente a las características de las escamas de grafito en AMC4, sobre todo a las menores longitud y relación de aspecto; ambos factores reducen la resistencia a la oxidación inherente de esas partículas [Doughty y Tovey (1993)]. Un indicador de este atributo es el hecho que el grafito en AMC4 se oxida junto con el carbono residual, mientras que este tipo de carbono reacciona antes que el grafito en AMC1 [Muñoz et al. (2014); Ortega et al. (2012)]. La pureza es otro factor que determina el comportamiento a la oxidación del grafito [Doughty y Tovey (1993)], aunque no serían determinantes en AMC4, porque esas partículas son más puras que las presentes en AMC1 (> 94 % p/p).

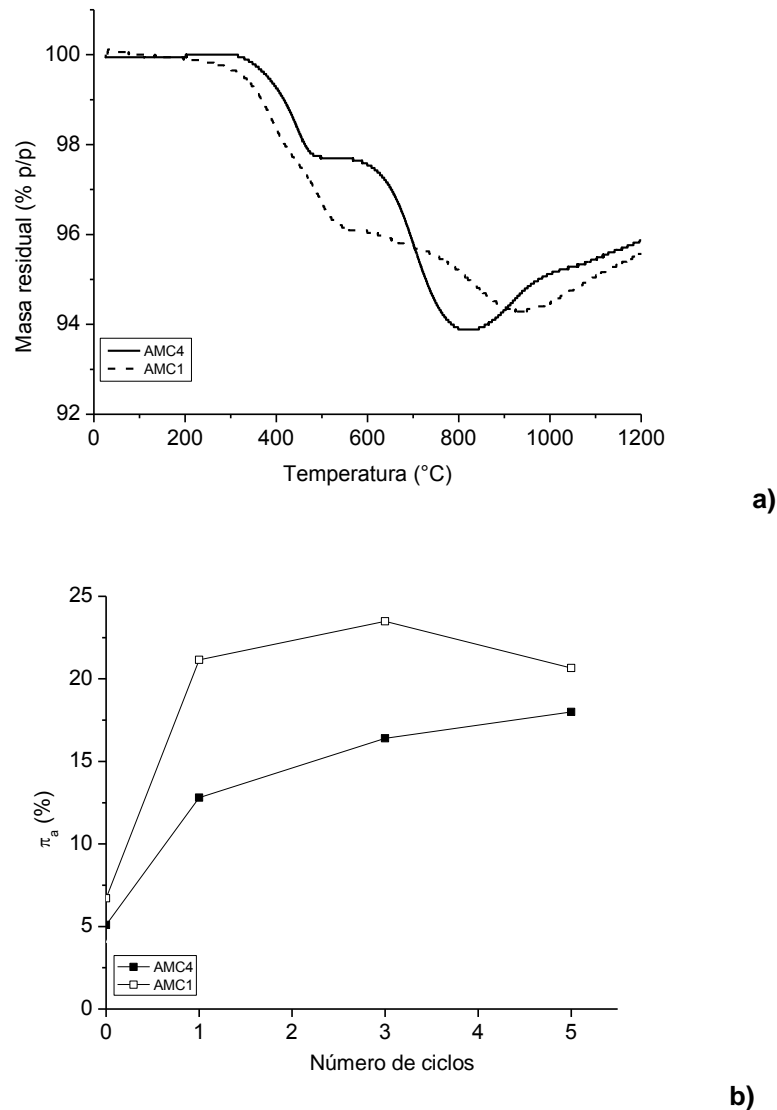


Figura II-20. Termogramas de los ladrillos AMC originales (a) y variación de la porosidad en función del número de ciclos en el ensayo de CLP a 1400°C (b).

Considerando la menor resistencia de las escamas de grafito de AMC4, otro factor a ser considerado para explicar su buen desempeño es la porosidad aparente, levemente menor que la de AMC1, junto con la elevada fracción de poros pequeños, especialmente aquellos menores a 1 μm (siendo estas características la base para inferir que la permeabilidad de AMC4 es más baja que la de AMC1). Además, se constató que el crecimiento de la porosidad aparente cuando la temperatura se incrementa fue menor para AMC4, como se observa en la Figura II-20b para los ensayos de CLP; este hecho incrementaría la diferencia en la porosidad abierta entre este material y AMC1.

2. 2) MATERIALES MgO-C

En este trabajo de tesis se evalúan tres tipos de ladrillos MgO-C fabricados especialmente en planta, por métodos tradicionales. El procedimiento utilizado para la preparación de estos materiales fue el mismo que se usa para los ladrillos comerciales fabricados para la industria siderúrgica. Las materias primas utilizadas para la conformación de estos materiales fueron: magnesia electrofundida y sinterizada, grafito, resina fenólica y aluminio metálico como antioxidante. Para cada tipo de material fueron provistos tres ladrillos refractarios, dos de ellos con geometría trapezoidal (geometría típica para el uso en pared de cuchara; $\sim 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$) y otro con forma prismática (geometría usada para piso de cuchara; $3 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$).

Se establecieron como variables composicionales de análisis el contenido de grafito (8 ó 12 % p/p), y la presencia de antioxidante (2 % p/p). A fin de establecer la nomenclatura para los tres materiales estudiados, se utilizó la letra R para identificar que el ligante orgánico es resina fenólica, seguido por el número 8 ó el 12, que establece el porcentaje de carbono como grafito. Mediante un guión se indica con los números 1 ó 2 el contenido de antioxidante; en tal caso “1” indica un contenido de aluminio del 2 % p/p y “2” indica que el material no contiene antioxidantes.

2. 2. 1) Datos provistos por el fabricante

Los datos del análisis químico y de la proporción de materias primas utilizadas para la fabricación de los materiales MgO-C fueron provistos por el fabricante. En la Tabla II-10 se presenta la composición de los ladrillos en proporción de materias primas. En un estudio previo [Passera y Tomba Martinez (2018)] se estableció que la resina es de tipo Resol, de fraguado térmico. Para el caso de la magnesia (MgO), se usaron partículas electrofundidas y sinterizadas en una relación porcentual, en peso, de 70:30; la cantidad de magnesia total, varía con el porcentaje de grafito y la presencia de antioxidante en el material.

En la Tabla II-11 se muestran los resultados del análisis químico cuantitativo de cada material, provistos por el fabricante, en porcentajes de sus respectivos óxidos, a excepción del carbono. Mientras que el contenido de este componente fue obtenido mediante la técnica de LECO, el resto fue determinado mediante espectrometría de absorción atómica. Los datos del análisis químico son consistentes con los porcentajes

de la Tabla II-10; el resto de los óxidos reportados en la Tabla II-11 son impurezas que contienen las materias primas.

Tabla II-10. Composición en materias primas de los materiales MgO-C (% p/p).

Componentes principales	R8-2	R12-2	R12-1
Ligante orgánico	3 %		
Grafito	8 %	12 %	12 %
Antioxidante	-	-	2 %
Magnesia electrofundida	62 %	60 %	58 %
Magnesia sinterizada	27 %	25 %	25 %

Tabla II-11. Análisis químico de los materiales MgO-C.

Material	Componente (% p/p) ⁽¹⁾							
	Al ₂ O ₃	SiO ₂	MgO	CaO	Fe ₂ O ₃	MnO	TiO ₂	C
R8-2	0,3	0,7	86,7	1,0	0,6	~0,05	~0,01	8,6
R12-2	0,4	0,9	82,9	0,8	0,7	~0,05	~0,01	12,6
R12-1	3,8	0,9	80,2	0,8	0,7	~0,05	~0,01	11,9

⁽¹⁾ Incerteza < 0,1 % p/p.

2. 2. 2) Análisis mineralógico

Los difractogramas de los materiales MgO-C se presentan en la Figura II-21. Se identificaron las fases periclase (MgO; ficha ICDD N°: 00-045-0946) y grafito (C; ficha ICDD N°: 00-041-1487) como mayoritarias en todos los materiales. Sólo en R12-1 se constató la presencia de aluminio metálico (Al; ficha ICDD N°: 00-004-0787), que corresponde al aditivo utilizado como antioxidante. Estos resultados están en acuerdo con los datos provistos por el fabricante y el análisis químico realizado en los ladrillos (Tabla II-10 y Tabla II-11).

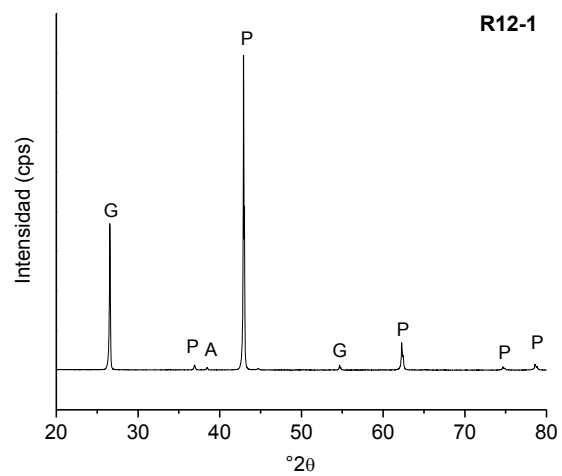
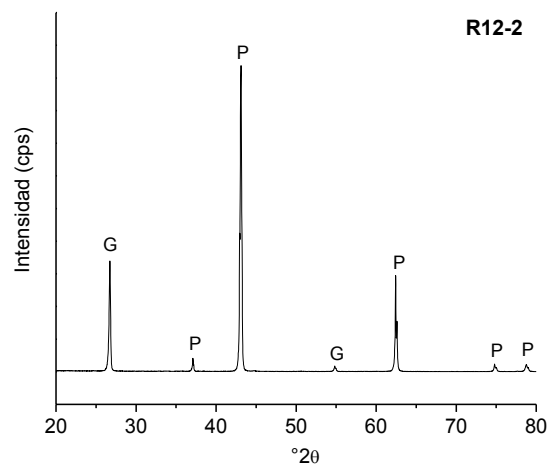
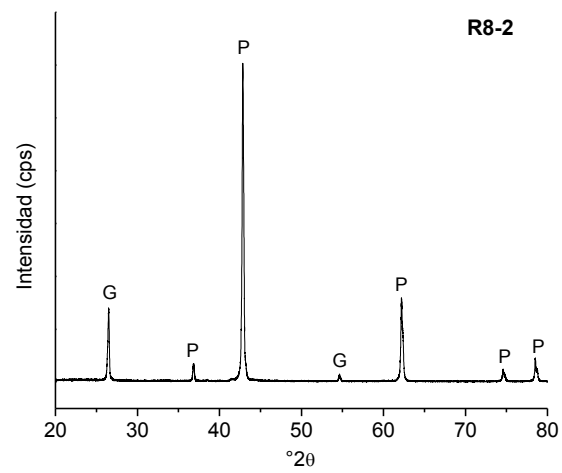


Figura II-21. Difractogramas de los materiales MgO-C.
(P: periclase; G: grafito; A aluminio)

No se detectaron por DRX fases correspondientes a las impurezas típicas de las materias primas utilizadas, como hematita (Fe_2O_3) o B_2O_3 , entre otras; se considera que las mismas están por debajo del límite de detección del equipo ($< 2\%$ p/p) o que no forman fases cristalinas.

2. 2. 3) Análisis microestructural

Se llevó a cabo el análisis microestructural mediante microscopía electrónica de barrido acoplada a espectroscopía de energía dispersiva de rayos X (MEB/EED), con el fin de diferenciar tanto fases como microestructuras en los tres refractarios MgO-C. En la Figura II-22 se muestran algunas imágenes obtenidas de cada material.

En los tres refractarios, se detectó la presencia de agregados con diferentes características, correspondientes a magnesia electrofundida (ME) y sinterizada (MS), esta última con mayor porosidad que la anterior. Se observó una proporción mucho mayor de magnesia electrofundida respecto a la sinterizada, en acuerdo con el dato provisto por el fabricante.

Mediante el análisis químico por EED, fue posible estimar la composición de las segundas fases presentes en los bordes de grano de cada tipo de partículas de MgO. En la Figura II-23 se muestran ejemplos de agregados de las dos calidades, donde se aprecian las segundas fases en borde de grano, junto con su composición química. Se observa que la segunda fase en los agregados electrofundidos parece ser continua, mientras que en los sinterizados se encuentra más dispersa.

Además, el análisis químico muestra diferencias en los contenidos de MgO, SiO_2 y CaO: en los agregados sinterizados parece predominar una fase ternaria de composición $5\text{CaO}.\text{MgO}.2\text{SiO}_2$ (C_5MS_2 ; [Allibert (1995)]) y en los electrofundidos, la fase $\text{CaO}.\text{MgO}.\text{SiO}_2$ (CMS, monticellita). Esta última fase está en acuerdo con la reportada en la literatura para partículas de periclasa [Bavand-Vandchali, Sarpoolaky, Golestani-Fard, y Rezaie, H.R. (2009); Redecker et al. (2015)]; otras fases que se han registrado corresponden a merwinita (C_3MS_2) y belita (C_2S) [Li et al. (2012a); Redecker et al. (2015)] cuya mezcla podría dar origen a la relación $5\text{CaO}:1\text{MgO}:2\text{SiO}_2$ dominante en las partículas de magnesia sinterizadas de los refractarios estudiados [Allibert (1995)]

En relación a los tamaños de agregados de los diferentes tipos de magnesia, se observó que aquéllos de ME tienden a ser mayores que los sinterizados. Sobre

imágenes obtenidas por MEB, se midieron partículas de magnesia electrofundida de hasta $\sim 2000 \mu\text{m}$, mientras que los de MS más grandes alcanzaron aproximadamente $700 \mu\text{m}$. En cuanto al tamaño de los granos dentro de las partículas, sólo fue posible estimarlo en los agregados ME, donde se caracterizan por su geometría casi hexagonal, con dimensiones entre ~ 180 y $300 \mu\text{m}$. Dado que los bordes de grano no pudieron ser adecuadamente definidos en las partículas sinterizadas, no fue posible estimar su tamaño, aunque presentan las características típicas de aquéllos presentes en este tipo de materia prima; puede afirmarse que son bastante más pequeños, y de morfología más redondeada que los granos desarrollados en las partículas ME.

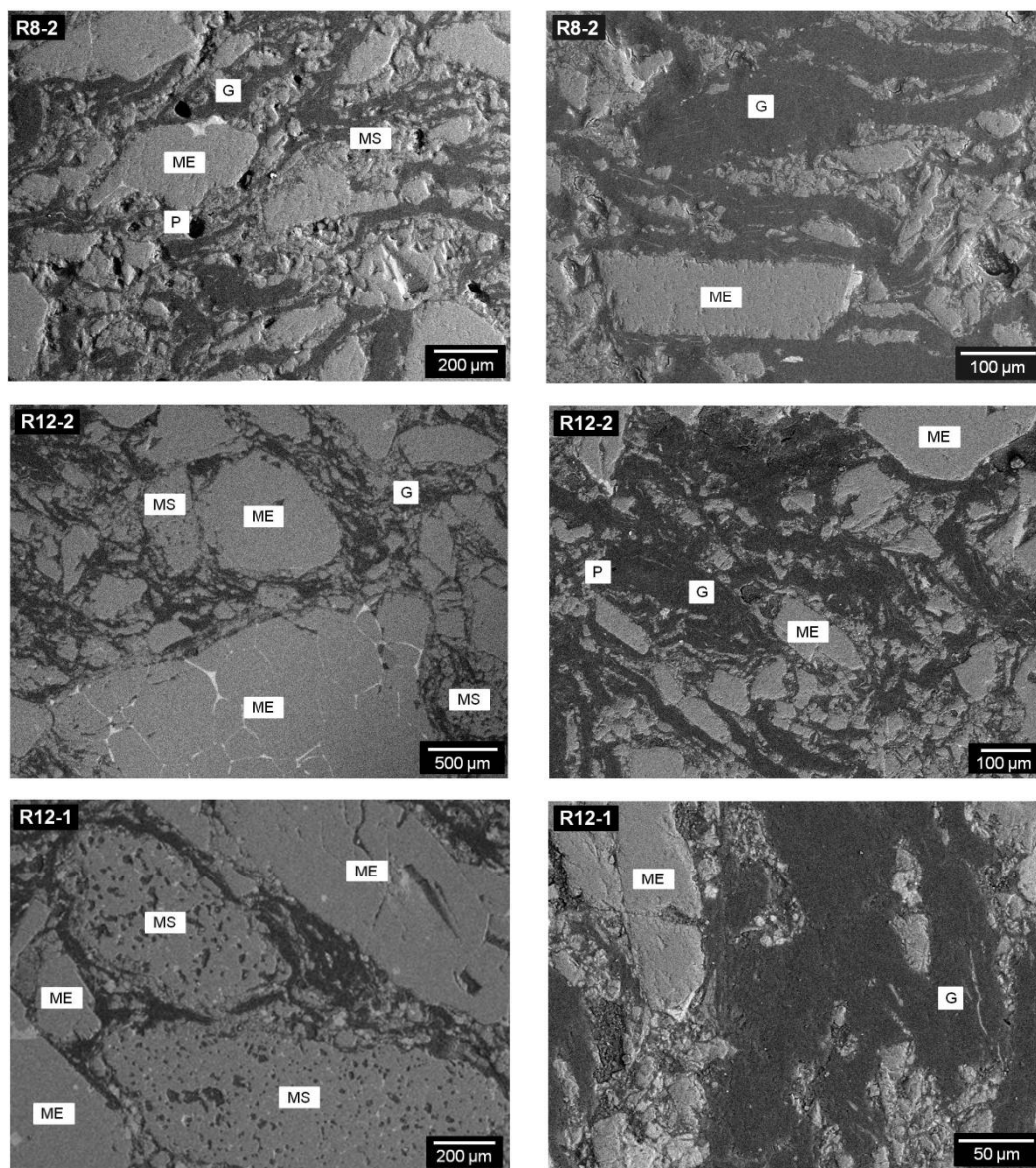
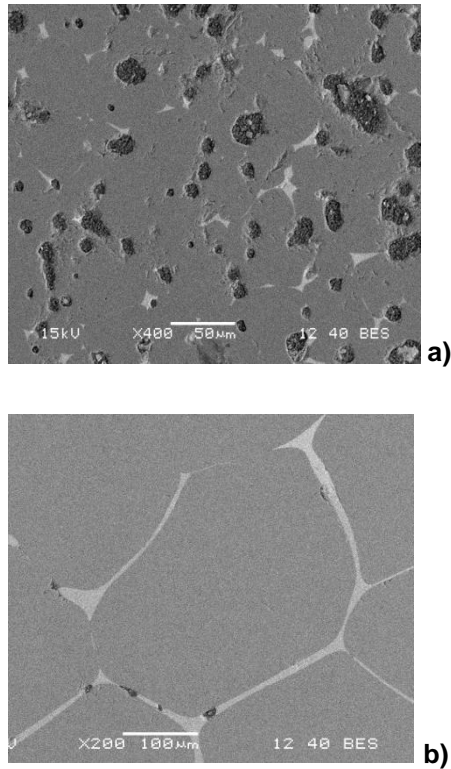


Figura II-22. Micrografías de los materiales MgO-C
(ME: magnesia electrofundida; MS: magnesia sinterizada; G: grafito; P: poro)



Componente	Porcentaje (% p/p)	
	a)	b)
MgO	5,5	28,1
SiO₂	38,5	42,1
CaO	56,0	29,8

Figura II-23. Agregados de magnesita y composición en borde de grano: a) sinterizada; b) electrofundida.

El análisis de la matriz de los materiales, confirmó que la misma está conformada por grafito en forma de escamas y partículas finas de MgO, como se observa en las imágenes de la Figura II-24.

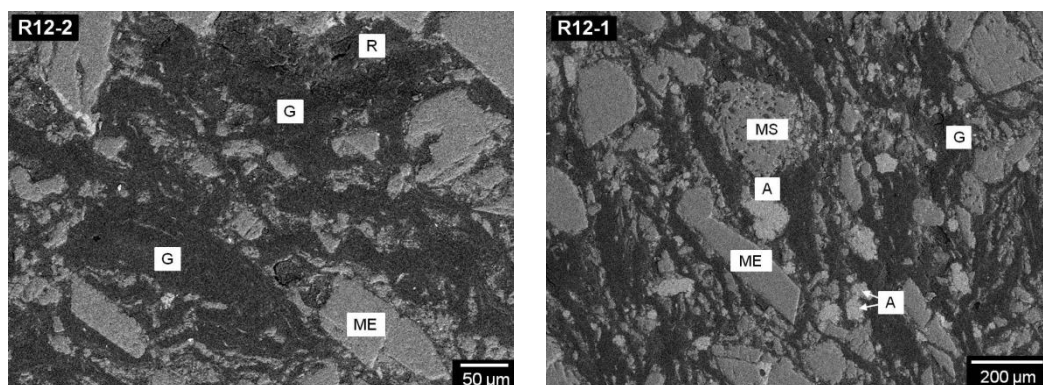


Figura II-24. Imágenes de MEB de la matriz de materiales MgO-C: a) R12-2; b) R12-1. (ME: magnesita electrofundida; MS: magnesita sinterizada; G: grafito; A: aluminio; R: resina fenólica)

Se verificó la presencia de partículas de Al en el caso de R12-1 (Figura II-24), de tamaños menores a 100 μm . Además, se identificaron las impurezas de las escamas de grafito; el análisis químico por EDS mostró contenidos altos de SiO_2 y Al_2O_3 , en consistencia con la composición típica de las cenizas presentes en estos minerales [Lasquibar y Ribera (1989)]. La presencia de poros en la matriz también fue confirmada en el análisis de los tres refractarios, siendo R8-2 el material en el que se observó mayor porosidad (poros más grandes) en la matriz.

2. 2. 4) Análisis granulométrico

En la Figura II-25 se presentan las curvas de la distribución acumulada de tamaño de partícula de los refractarios MgO-C. Se pueden apreciar distribuciones granulométricas muy similares entre los tres materiales en el rango de tamaños de partícula analizado. Los tres materiales MgO-C muestran en la distribución que no hay partículas cuyos diámetros estén entre 297 y 350 μm . Por otra parte, las partículas más finas separadas por este método fueron las correspondientes a un tamaño < 37 μm .

Del análisis de las curvas granulométricas surge que el material R12-1 tiene el mayor contenido de partículas en la fracción < 350 μm . Esto se atribuye a la presencia de Al como antioxidante en este material, cuyas partículas son pequeñas y forman parte de la matriz. Por su parte, el refractario R12-2 exhibe el menor porcentaje de partículas finas y la mayor proporción de gruesas, especialmente de tamaños entre 2380 y 1190 μm . En comparación con el material R12-1, la contribución en peso de la fracción de partículas más pequeñas es aún menor en R12-2, ya que sólo contiene el grafito y las partículas más finas de magnesita, sin el aporte del Al que es un sólido de densidad intermedia (2,7 g/cm^3 , frente a 2,2 g/cm^3 del grafito y 3,6 g/cm^3 de la magnesita). En la misma línea, y teniendo en cuenta que la menor proporción de grafito en el material R8-2 es reemplazada por magnesita fina, se considera que ese adicional de partículas pequeñas contribuye a que el rango de tamaños < 350 μm de R8-2 sea mayor en peso al de R12-2. Además, R8-2 exhibe un porcentaje de partículas de tamaño inferior a 37 μm similar a R12-1, y algo mayor al que presenta R12-2.

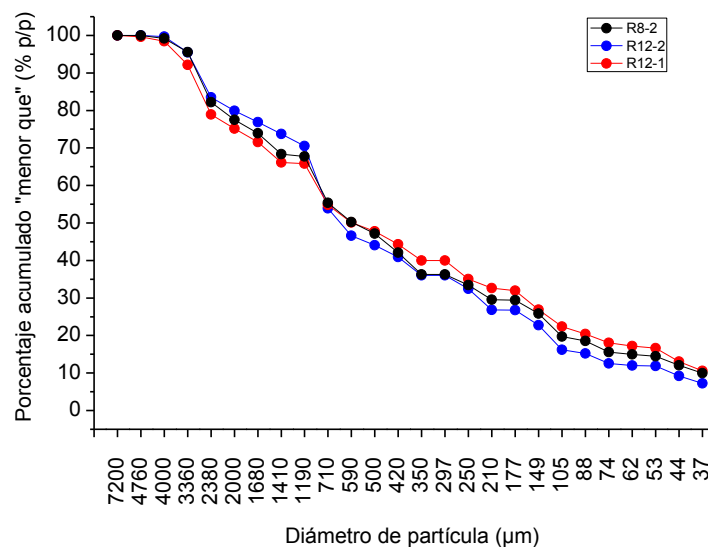


Figura II-25. Curvas de distribución de tamaño de partícula (> 37 μm) acumuladas.

2. 2. 5) Análisis textural

En la Tabla II-12 se muestran los resultados de las medidas de densidad y porosidad de los tres materiales MgO-C. De acuerdo a los datos de la tabla, la densidad aparente es muy similar para los tres refractarios, con un valor apenas mayor para R8-2, atribuido a su mayor densidad picnométrica. Este hecho se relaciona con el contenido más elevado de magnesia y menor proporción de grafito respecto a los otros dos materiales, ya que la primera tiene mayor densidad ($3,6 \text{ g/cm}^3$ respecto a $2,2 \text{ g/cm}^3$).

Tabla II-12. Densidad y porosidad de los materiales MgO-C.

Material	$\rho_{\text{pic}} (\text{g/cm}^3)$	$\rho_{\text{g}} (\text{g/cm}^3)$	$\pi_{\text{a}} (\%)$	$\pi_{\text{v}} (\%)$	$\pi_{\text{c}} (\%)$
R8-2	$3,41 \pm 0,08$	$3,06 \pm 0,02$	$3,98 \pm 0,04$	$10,1 \pm 0,5$	$6,1 \pm 0,5$
R12-2	$3,14 \pm 0,02$	$3,01 \pm 0,05$	$2,9 \pm 0,6$	$4,3 \pm 0,2$	$1,5 \pm 0,8$
R12-1	$3,12 \pm 0,04$	$3,01 \pm 0,05$	$3,6 \pm 0,6$	$3,7 \pm 0,2$	$0,2 \pm 0,8$

La porosidad aparente de todos los materiales está en el orden de 3-4 %, como puede observarse en la Tabla II-12. La menor porosidad de R12-1, tanto total como abierta, se puede atribuir a una mejor compactación de las partículas debido a la mayor

proporción de finos. Por otra parte, la mayor porosidad cerrada en el material R8-2, que contribuye a aumentar significativamente la cantidad total de poros respecto a los otros dos refractarios, se atribuye a la menor cantidad de grafito en su composición: un menor contenido de este componente contribuye a incrementar la porosidad cerrada del material [Hampel y Aneziris (2007)].

Las distribuciones de tamaño de poro en los materiales MgO-C, mostradas como curvas acumuladas en la Figura II-26, resultaron bimodal para todos los tres casos, con las mismas características que la del refractario AMC4 (Figura II-10). Las curvas de distribución de tamaño de poro resultaron diferentes para cada material, si bien tanto R8-2 como R12-2 tienen en común un volumen significativo de poros abiertos en el rango de mayor tamaño ($> 15 \mu\text{m}$), mientras que R12-1 muestra una distribución más amplia y homogénea; estas semejanzas y diferencias también se ponen de manifiesto en los valores de la Tabla II-13, donde se reporta el porcentaje volumétrico de poros en rangos discreteados de tamaño.

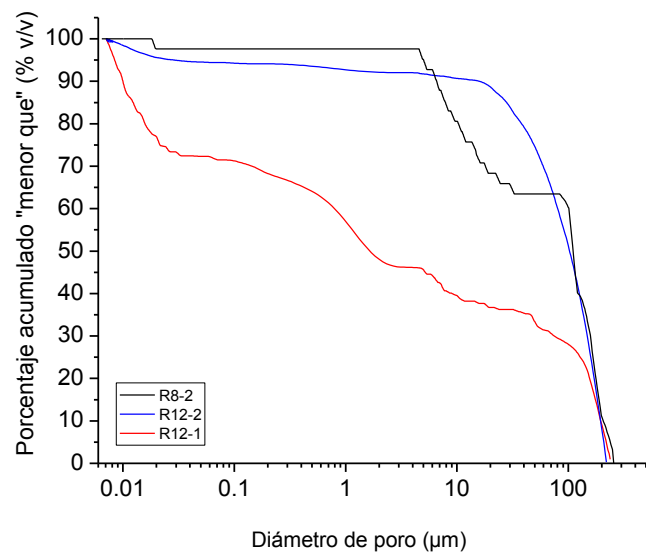


Figura II-26. Curvas de distribución de tamaño de poro acumuladas de los materiales refractarios MgO-C.

Tabla II-13. Distribución de tamaño de poro de los materiales MgO-C.

Materiales	Porcentaje en volumen (%)			
	< 0,02 μm	0,02 – 3 μm	3-15 μm	15-200 μm
R12-1	26	28	8	38
R12-2	5	3	0	92
R8-2	2,3	0	24,9	72,8

Por otra parte, R8-2 sólo tiene una fracción muy baja de los poros más pequeños (< 3 μm), que en R12-2 es algo mayor. Puede afirmarse entonces que la incorporación de mayor cantidad de grafito aumentó levemente la proporción de pequeños poros abiertos en el material, posiblemente por efectos de la anisometría de las partículas de este componente. En el otro extremo, la proporción de poros de tamaño inferior a 3 μm en R12-1 corresponde a algo más del 25 % de la porosidad abierta, lo cual se atribuye al efecto del Al, agregado en partículas pequeñas e isométricas, sobre el empaquetamiento del sistema. De hecho, la incorporación del aditivo metálico genera una porosidad extra de tamaño intermedio (entre 0,02 y 3 μm), casi ausente en los otros dos refractarios, que amplía la distribución.

La permeabilidad es una característica importante a tener en cuenta en la resistencia a la corrosión de los refractarios, debido a que su valor representa qué tan penetrable es la microestructura por un gas reactivo o la escoria líquida. Las mediciones de esta propiedad usando el equipo construido bajo norma, dieron como resultado que la permeabilidad de los tres materiales MgO-C es menor al límite de detección, cuyo valor es 0,3 mD. Dado que estos datos no permitieron establecer un orden relativo de la permeabilidad de estos ladrillos, se analizaron otras medidas, que se describen a continuación.

En la Figura II-27 se grafican los valores de la permeabilidad determinados con el segundo equipo usado en esta tesis [sección 1. 2)], sólo para los refractarios R12-2 y R12-1 (que fueron los únicos que pudieron ser ensayados). A partir de estos resultados se comprobó que R12-2 tiene mayor permeabilidad a R12-1. Como fue señalado anteriormente, R12-1 tiene mayor proporción de poros pequeños y esta podría ser la causa de que su permeabilidad sea menor a la de R12-2.

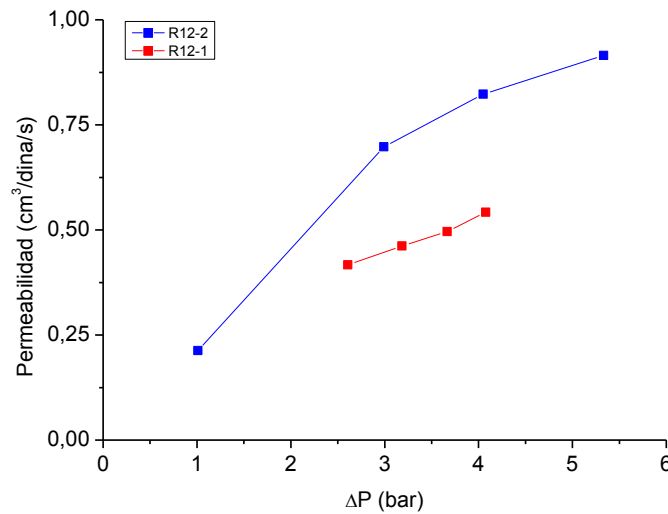


Figura II-27. Permeabilidad de los refractarios MgO-C
(ΔP : diferencia de presión entre la cámara alta y baja del equipo)

En cuanto al material R8-2, que no pudo ser ensayado con este equipo, no fue posible establecer un valor de permeabilidad. Sin embargo, un análisis comparativo de la distribución de tamaño de poros puede contribuir a conjeturar cuán permeable es este refractario en relación a los otros dos materiales, al menos cualitativamente. En la Tabla II-14 se reporta la distribución de los poros más pequeños a $10\ \mu\text{m}$, que son los que juegan un rol importante en la penetración de los fluidos (como es el caso del nitrógeno usado en la determinación de la permeabilidad en ambos equipos usados), para los tres tipos de ladrillos MgO-C (obtenidos a partir de los datos de porosimetría de intrusión de Hg, Figura II-26).

Tabla II-14. Distribución de poros menores a $10\ \mu\text{m}$ en los materiales MgO-C.

Materiales	Porcentaje en volumen (%)		
	< $10\ \mu\text{m}$	< $5\ \mu\text{m}$	< $1\ \mu\text{m}$
R8-2	20	6	2
R12-2	9	8	7
R12-1	61	54	43

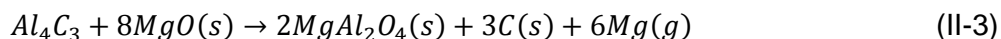
A partir de estos datos surge que R12-1 tiene mayores aportes de las fracciones de poros $< 5 \mu\text{m}$ y $< 1 \mu\text{m}$, respecto a los otros dos materiales; esto se atribuye a la proporción más elevada de partículas finas en este material debido a la incorporación del Al, y justificaría la menor permeabilidad que exhibió, en relación a R12-2 (Figura II-27). En cuanto a los materiales sin antioxidante, R8-2 contiene más cantidad (en volumen) de poros $< 10 \mu\text{m}$, pero R12-2 tiene mayor proporción de poros $< 1 \mu\text{m}$. A partir de este análisis, podría esperarse que la permeabilidad de estos dos refractarios fuera similar.

Siguiente este razonamiento, se infiere que la permeabilidad de estos materiales sigue el orden relativo: $R12-1 < R12-2 \sim R8-2$, estando en todos los casos por debajo de 0,3 mD.

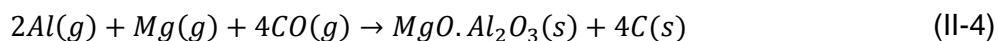
2. 2. 6) Evolución térmica

a) Simulación termodinámica

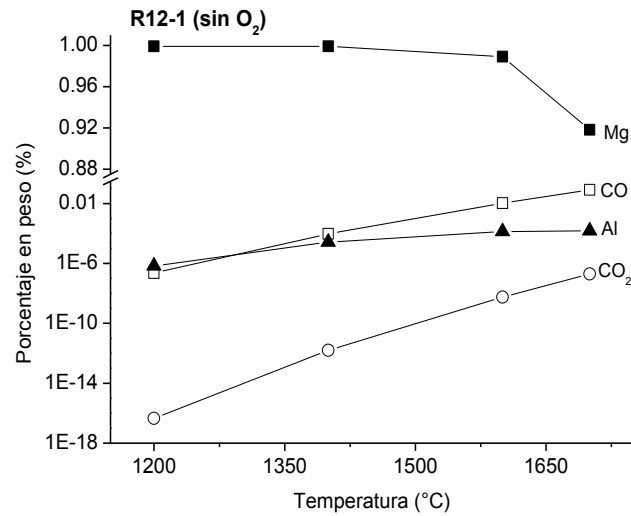
La simulación termodinámica de los materiales MgO-C se llevó a cabo con el objetivo de anticipar las transformaciones químicas que se pueden originar en estos sistemas por efecto térmico. Los resultados para el rango de temperaturas entre 700°C y 1700°C muestran que, desestimando las impurezas y la resina, los componentes de los materiales R8-2 y R12-2 no sufrirían reacciones entre sí sin oxígeno adicional. Contrariamente, el Al reacciona con el grafito para formar carburo de aluminio (Al_4C_3 , $\sim 2,7 \%$ p/p) en el refractario R12-1 a partir de 700°C, hasta una temperatura de $\sim 1600^\circ\text{C}$, donde reacciona con MgO para formar espinela ($\sim 5 \%$ p/p a 1600°C), según:



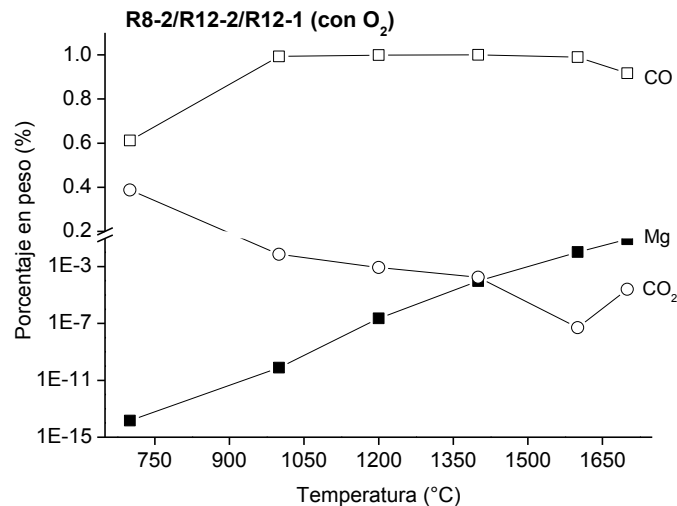
A partir de 1200°C comienza a formarse una pequeña cantidad de gas, que contiene mayoritariamente $\text{Mg}(g)$, y cantidades menores de CO, CO_2 y Al, como se muestra en la Figura II-28. La presencia de estas especies en el sistema podría dar origen a otra vía de formación de espinela:



Este hecho explica la reducción del contenido de Mg(g) a partir de 1600°C.



a)



b)

Figura II-28. Evolución de los principales componentes del gas en equilibrio: a) R12-1 sin oxígeno adicional; b) los tres materiales con oxígeno agregado (atmósfera oxidante).

En la Figura II-29 se grafica el cambio en la cantidad de grafito residual a medida que aumenta la temperatura para R12-1, sin agregado de oxígeno. Inicialmente, la formación de Al_4C_3 reduce la cantidad de grafito; cuando a mayor temperatura ocurren las reacciones (II-3) (II-4), se recupera el porcentaje de este componente. A 1700°C, la ocurrencia de la reducción carbotermal de la MgO (reacción ((I-2))) podría justificar la nueva caída en el contenido de grafito.

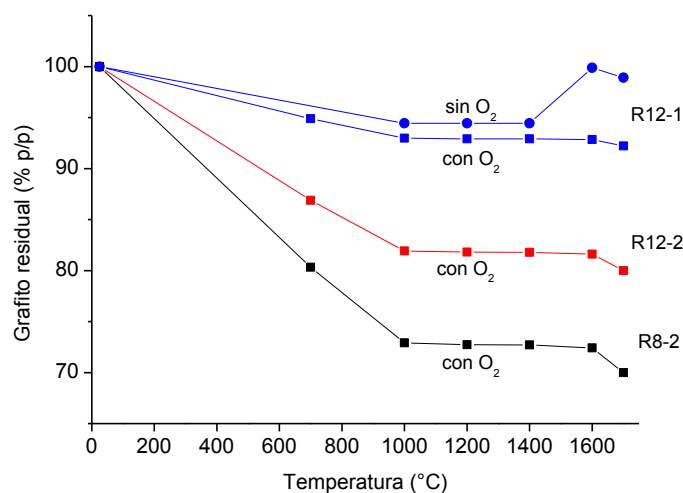


Figura II-29. Evolución del porcentaje de grafito residual.

Contrariamente a lo que ocurre sin agregado de oxígeno adicional, la simulación de la evolución térmica de los tres materiales en atmósfera oxidante muestra la formación de monóxido de carbono por oxidación del grafito a todas las temperaturas, como se observa en las Figura II-28b. En los tres casos, la composición del gas fue idéntica en todo el rango de temperaturas, siendo el CO el componente mayoritario de esta fase. Entre los 1400 y 1600°C, la cantidad de Mg(g) alcanza valores más significativos (> 0,01 % p/p), coincidiendo con una pequeña disminución en el contenido de MgO en el sistema (~ 0,1 % p/p), que pueden justificarse por la ocurrencia de su reducción carbotermal.

En cuanto al material R12-1, la simulación termodinámica no predice la formación de carburo de aluminio como fase en equilibrio a ninguna temperatura. A diferencia de lo que ocurre sin oxígeno adicional, la espinela MA se forma a partir de 700°C. Este resultado permite concluir que la atmósfera oxidante promueve la formación de espinela en el material. Por otra parte, la proporción de espinela en equilibrio se reduce entre 1400 y 1600°C, indicando que el MgO está consumiéndose en otra reacción, posiblemente su reducción carbotermal.

En la Figura II-29 se presenta la variación del porcentaje residual de grafito en los diferentes materiales en función de la temperatura, donde se observa que el grado en que se perdió este componente (por oxidación) siguió el orden: R8-2 > R12-2 > R12-1. En las condiciones simuladas, en ningún caso se pierde completamente este componente, siendo ~ 70 % el mínimo valor retenido, por R8-2. Por otra parte, en el

refractario R12-1, que exhibe la mayor resistencia a perder grafito por oxidación, se pone en evidencia el efecto positivo del antioxidante presente. Al reducirse la cantidad de oxígeno disponible, este material pierde menos grafito como tal (Figura II-29), aunque en este caso se forma otro sólido en equilibrio (Al_4C_3), lo cual resultaría menos dañino a la integridad del material.

b) Análisis térmico y termogravimétrico (ATD/ATG)

Los gráficos correspondientes al análisis térmico diferencial y termogravimétrico en aire de los materiales MgO-C, se muestran en la Figura II-30, y en la Tabla II-15 se resumen los principales eventos térmicos registrados. Los tres refractarios presentaron termogramas similares; las diferencias observadas están en acuerdo con las variaciones composicionales entre ellos. Teniendo en cuenta los resultados de la simulación termodinámica, no se consideraron reacciones que involucren la formación o reacción del Al_4C_3 .

Los dos picos exotérmicos en la curva de ATD observados entre 390 y 520°C, corresponden a la pirólisis de la resina orgánica, en acuerdo con lo reportado para este tipo de ligante (resina fenólica) [Muñoz et al. (2014); Pena et al. (2010)]. Este evento térmico está acompañado por una pérdida de peso de aproximadamente 3 % en los tres casos, correspondiente a la eliminación de volátiles primero, y la oxidación del carbono residual después (entre 0,7 y 0,8 % en peso, Figura II-30), en acuerdo con el contenido de resina de los ladrillos, informado por el fabricante.

En el termograma de ATG de los tres refractarios, se registra la mayor pérdida de peso entre 600 y 900°C aproximadamente, que corresponde a la oxidación del grafito (principalmente, ya que podría incluir la finalización del proceso de oxidación del carbono residual); el pico exotérmico correspondiente (ATD) se encuentra entre 900 y 1000°C. Para el material R12-1 se registra un pico endotérmico adicional en la curva de ATD correspondiente a la fusión de aluminio; esto ocurre a aproximadamente a 660°C y no genera variación de masa.

Los valores porcentuales de las pérdidas de peso asignadas a la oxidación del carbono presente en el material (grafito y carbono residual) son consistentes, aunque algo menores, con el porcentaje de C determinado por la técnica LECO (Tabla II-11) en los tres materiales MgO-C; esto indica que la oxidación de este componente fue casi completa. A pesar de esta diferencia con la condición de la simulación termodinámica (en la que no se alcanza la oxidación completa), la pérdida de grafito

en el material R12-1 es algo menor a la de R12-2, tal como predice el cálculo de equilibrio.

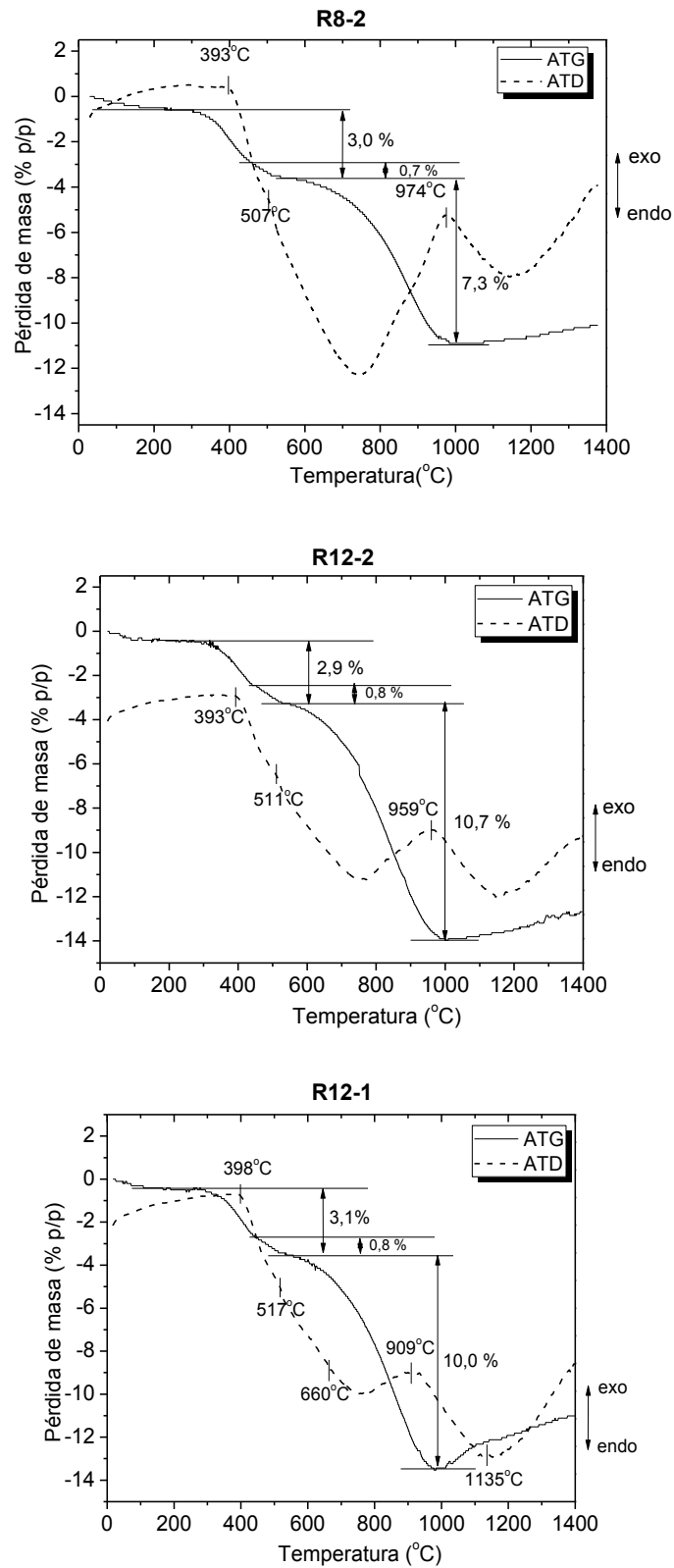


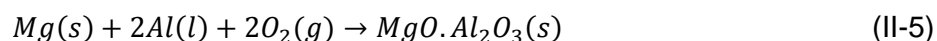
Figura II-30. Termogramas (ATD/ATG) de los materiales de MgO-C.

Tabla II-15. Asignación de los eventos térmicos (ATD)⁽¹⁾.

Asignación	R8-2	R12-2	R12-1
pirólisis de la resina	393 °C	393 °C	398 °C
	507 °C	511 °C	517 °C
fusión del aluminio	n.d.	n.d.	660 °C
oxidación de grafito (y carbono residual?)	974 °C	959 °C	909 °C
oxidación de aluminio/ formación de espinela	n.d.	n.d.	1135 °C

⁽¹⁾La temperatura informada corresponde al máximo (exotérmico) o mínimo (endotérmico) del pico.

Todos los materiales exhiben una ganancia de masa a partir de 1000°C, atribuida a reacciones de oxidación de las impurezas y del aluminio metálico, si tuviera. Además, de acuerdo a la simulación termodinámica, la espinela es termodinámicamente estable en esta condición para R12-1. Una de los posibles mecanismos para su formación, que involucra incremento de peso, es el siguiente:



Este hecho justificaría que este material exhiba una mayor ganancia de masa porcentual respecto a los otros dos refractarios.

c) Análisis de la oxidación

Las imágenes de las muestras ensayadas en aire a 1400°C se muestran en la Figura II-31, y los indicadores de la oxidación se reportan en la Tabla II-16. Para el análisis de la oxidación de los refractarios estudiados se establecen dos indicadores: el área decarburada y el porcentaje de pérdida de peso después del ensayo. El primero se considera un mejor estimador, debido a que la decarburización propiamente dicha se manifiesta con una diferencia de color claramente perceptible; en cambio, en la medición de la pérdida de peso se consideran procesos que no están relacionados con la pérdida de carbono por oxidación, como la oxidación de impurezas y las reacciones que involucran al antioxidante.



Figura II-31. Corte transversal de las muestras de los materiales MgO-C luego del ensayo de oxidación (1400°C).

Tabla II-16. Indicadores de la oxidación de los materiales MgO-C (1400°C).

Material	R8-2	R12-2	R12-1
Área decarburada (%)	82 ± 1	79 ± 1	65 ± 3
Pérdida de peso (% p/p)	9,7	12,7	10,2

La decarburización de los materiales no fue total durante el tiempo del ensayo, como puede visualizarse en las imágenes de la Figura II-31, o comparando las pérdidas de peso de los materiales en este ensayo y las pérdidas de peso de los ATG (Figura II-30).

Del análisis de la decarburización (Tabla II-16), se puede establecer el siguiente orden de resistencia a la oxidación de los materiales: R12-1 > R12-2 > R8-2. El orden relativo es el mismo que el establecido en el análisis del porcentaje de grafito residual (Figura II-29) calculado en la simulación termodinámica de la evolución térmica de los refractarios. El contenido de antioxidante otorgó una resistencia a la oxidación adicional del 2 1% respecto al material con el mismo contenido de grafito pero sin Al. Este metal es más susceptible a la oxidación por el O₂ atmosférico que el grafito, y esta es la razón principal por la que fue incorporado a estos materiales como aditivo antioxidante (sección I)). Además, hay otros mecanismos por los que el Al metálico actúa como antioxidante. Por ejemplo, el Al₄C₃ remanente tiene el efecto de disminuir la presión parcial de O₂ en la interfase de reacción [Ewais (2004)]. Por otro lado, la formación de espinela MA que se produciría en estos materiales a partir de ~ 1100°C en atmósfera oxidante [Taffin y Poirier (1994)], se caracteriza por llenar los poros del

material y evitar la penetración de O_2 gaseoso [Alvarez et al. (1992); Ghosh et al. (2013)].

De acuerdo a los resultados obtenidos, la diferencia en el comportamiento ante la oxidación a $1400^{\circ}C$ entre los materiales R8-2 y R12-2 es más pequeña de lo que podría esperarse si se considera que un mayor contenido de grafito generaría, al igual que la presencia de Al metálico, una disminución en la presión parcial de O_2 en el interior del material, ya que el gas tiene más material carbonoso a su disposición para ser consumido. Este argumento está respaldado por los resultados de la simulación termodinámica sobre la persistencia del grafito en función de la temperatura (Figura II-29), de acuerdo a los cuales se esperaría que R12-2 tuviera una resistencia a la oxidación significativamente más elevada que R8-2.

En este punto hay que tener en cuenta las características texturales de los refractarios, que determinan el ingreso del aire al interior del material, así como la salida de productos gaseosos. En la sección anterior de este capítulo se llegó a la conclusión de que la permeabilidad de los refractarios R8-2 y R12-2 serían similares, lo cual podría compensar el efecto del contenido de grafito mencionado anteriormente, reduciendo las diferencias en la resistencia a la oxidación de estos dos materiales. Sin embargo, un aspecto a tener en cuenta es el hecho de que la porosidad de estos refractarios cambia con los tratamientos térmicos, producto de la evolución de gases por la pirólisis de la resina y el propio proceso de oxidación del carbono. En un trabajo paralelo sobre ladrillos de la misma composición y origen que los estudiados en esta tesis, pero con una liga a base de alquitrán modificado [Gass (en curso)] se determinó que un tratamiento térmico a $1000^{\circ}C$ (en lecho de grafito) produce una alteración más significativa de la porosidad en los materiales con 12 % p/p de grafito que en aquéllos con 8 % p/p: el volumen de poros abiertos aumenta y los más grandes tienden a interconectarse a través de poros más pequeños. Como consecuencia, la distribución de tamaño de poros de los materiales tratados resulta más homogéneamente dispersa, y muy parecida entre sí. Este hecho contribuiría a reducir el grado en que la resistencia a la oxidación del material R12-2 excede a la de R8-2.

También en relación a la textura de los materiales, la mayor proporción de poros pequeños que hacen más permeable a R12-1 también contribuye a que este sea el material con mayor resistencia a la oxidación. Por otra parte, para este refractario se constató que luego de un tratamiento a $1000^{\circ}C$ (en lecho de grafito), si bien hubo un aumento del volumen de poros abiertos, la porosidad presente en este material

continuó siendo globalmente más pequeña que en el resto de los refractarios evaluados (R12-2 y materiales equivalentes con liga de alquitrán modificado) [Gass (en curso)].

Considerando los datos de pérdida de peso durante los ensayos de oxidación como una medida de su resistencia al ataque del aire, se arriba a un orden diferente al obtenido anteriormente, y contrario a las expectativas: $R12-2 < R12-1 < R8-2$. Esto se debe a que estos resultados deben analizarse en relación a las proporciones de las especies que sufren pérdida de masa durante el tratamiento térmico, por un lado, y al hecho de que se superponen otros procesos a la oxidación del C. Para obtener un dato más representativo de la resistencia a la oxidación en función de la pérdida de masa, se compararon los datos obtenidos con la cantidad de material sensible a ser eliminado en estas condiciones, rotulado como MS, que tiene relación con el contenido de grafito y de ligante orgánico en la formulación de cada refractario. Para estimar este último valor (MS), se consideró la proporción de material que se pierde en condiciones oxidantes a 1000°C, que corresponde a la PPC (pérdida por calcinación) informada por el fabricante, que se corrigió con el aumento de peso que experimentan estos refractarios a partir de esta temperatura (por oxidación de impurezas, formación de espinela, etc.), de acuerdo a lo registrado en los termogramas de ATG (Figura II-30). Para esto se tomó el incremento porcentual en la masa a 1400°C extraído de la curva termogravimétrica ($\Delta m_{1400^\circ\text{C}}$). En la Tabla II-17 se reportan estos valores, junto con la cantidad de MS estimada para cada refractario.

Tabla II-17. Pérdidas de masa y material sensible a ser oxidado (MS) de los materiales MgO-C.

Material	R8-2	R12-2	R12-1
PPC (%)	10,7	14,2	13,5
$\Delta m_{1400^\circ\text{C}}$ (% p/p)	0,8	1,2	2,6
MS (% p/p) ⁽¹⁾	8,6	12,6	11,9

$$^{(1)}\text{MS} = \text{PPC} - \Delta m_{1400^\circ\text{C}}$$

Comparando el porcentaje de MS que representa la pérdida de peso determinada luego de los ensayos (Tabla II-17), se obtiene las siguientes pérdidas porcentuales: 97,9 % para R8-2, 97,7 % para R12-2 y 93,4 % para R12-1. Teniendo en cuenta estos

resultados, se obtiene el mismo orden relativo de resistencia a la oxidación que el que surge del análisis del área decarburada ($R_{12-1} > R_{12-2} > R_{8-2}$), aunque con diferencias menos marcadas entre los tres materiales. Como ya fue anticipado, la pérdida de peso resulta un indicador menos representativo de la resistencia a la oxidación que el área decarburada.

Por otra parte, los resultados anteriores indicarían que durante los ensayos se eliminó casi la totalidad de MS, mientras que en las secciones transversales de las probetas se observa que aún hay una cantidad apreciable de grafito. Esta discrepancia se atribuye a la ocurrencia de la reducción carbotermal de la magnesia (reacción (I-2)), que puede tener lugar en las condiciones térmicas ensayadas, tal como ha sido reportado [Bavand-Vandchali, Sarpoolaky, Golestani-Fard, y Rezaie, H.R. (2009); Ishii et al. (1988); Redecker et al. (2015); Rongti et al. (2002); Soulard et al. (1999)] y como se infirió de la simulación termodinámica en la sección anterior (aunque a menor temperatura, debido a la presencia de impurezas [Redecker et al. (2015)]). Esta reacción da origen a especies gaseosas que difunden hacia el exterior del material, contribuyendo a una pérdida de masa mayor a la esperada como consecuencia de la oxidación del material carbonoso. Si bien no se observó una capa continua y densa en la superficie de las probetas, típica de la re-oxidación del $Mg(g)$ producto de la reducción carbotermal, [Kashcheev y Serova (2006); Smith, J. y Moore (1993)], sí se verificó cierta densificación de la región decarburada. Incluso en algunas zonas se observó una formación blanca entre las partículas de magnesia, que podría atribuirse a la cristalización parcial de MgO .

II. 3) Conclusiones

Del análisis conjunto de los resultados de la caracterización de un material comercial AMC de uso en la zona de impacto de cucharas de acería (AMC4), en comparación con un segundo ladrillo comercial (AMC1) con algunas características en común, se arribó a las siguientes conclusiones:

- Como materias primas de AMC4 se identificaron alúmina tabular y electrofundida marrón, ~ 6,5 % p/p de magnesia sinterizada concentrada en la fracción intermedia, y ~ 2 % p/p de escamas de grafito; como aditivos antioxidantes se identificaron aluminio y silicio.
- En atmósfera de aire, se determinó la formación de Al_4C_3 y espinela MgAl_2O_4 por reacción del Al a partir de los 1000°C, aunque la desaparición de la magnesia no fue completa ni aún a 1400°C (2 h), debido a su elevada granulometría. Como producto de las reacciones del Si, sólo se identificó mullita.
- La presencia de Si como aditivo antioxidante, además del Al, agregado en partículas finas ($< 60 \mu\text{m}$), favoreció la reducción del tamaño de poros y la resistencia a la oxidación, especialmente a 1400°C.
- Respecto a AMC1, se estableció que el refractario AMC4 contiene una alúmina tabular de menor calidad, con escamas de grafito más pequeñas y menos esbeltas, y una proporción de magnesia levemente superior, pero bastante más gruesa,.
- Producto, principalmente, de la menor granulometría de la periclasa en AMC1 y de la presencia de Si en AMC4, el primer material presentó mayores valores de CLP a 1400°C, mientras que el segundo exhibió una mayor resistencia a la oxidación a esa misma temperatura. De acuerdo a las características texturales, se estimó que AMC4 es menos permeable que AMC1.

Respecto a los tres refractarios MgO-C preparados en planta, considerando tanto los datos provistos por el fabricante, como los proporcionados por el conjunto de técnicas de caracterización usadas y la simulación termodinámica, se concluyó que:

- Las partículas de magnesia sinterizada son globalmente más gruesas que las electrofundidas. Además, las segundas fases presentes en los bordes de grano de las partículas dependen de su naturaleza: en las sinterizadas predomina C_5MS_2 , mientras que en las electrofundida se identifica con más frecuencia CMS.

- El agregado de 2 % p/p de aluminio ($< 350 \mu\text{m}$), así como el reemplazo de grafito por magnesita, incrementó la fracción de partículas finas en los refractarios R12-1 y R8-2, respectivamente. Además, la presencia de Al redujo significativamente la proporción de pequeños ($< 3 \mu\text{m}$), por lo cual se considera que R12-1 es el refractario menos permeable.
- A partir de las características texturales que se determinaron experimentalmente, se estimó que la permeabilidad del material R8-2, de la cual no pudo obtenerse un valor, es similar a la de R12-2.
- En cuanto a la resistencia a la oxidación, se manifestó el efecto positivo del Al sobre la pérdida de carbono, que también fue inferido de la simulación termodinámica. La resistencia a la oxidación en términos de área decarburada fue similar en R8-2 y R12-2, aunque el porcentaje de material eliminado es más elevado en este último, produciendo un mayor grado de deterioro de la superficie decarburadas.
- Durante tratamientos térmicos en aire a 1400°C , se encontraron evidencias de la ocurrencia de la reducción carbotermal de la periclase en los tres ladrillos evaluados, tal como predicen los cálculos de equilibrio.

III) EVALUACIÓN DE LA CORROSIÓN

El comportamiento de los ladrillos AMC y MgO-C frente al ataque de escorias de cuchara se evaluó mediante ensayos de laboratorio estáticos (de crisol) y dinámicos (de inmersión), análisis de muestras *post-mortem* (AMC), y ensayos a mayor escala usando ladrillos (MgO-C). Los ensayos se llevaron a cabo en aire, a temperaturas entre 1450 y 1700°C, cercanas a las de servicio de los materiales en el proceso siderúrgico. Para cada tipo de material se usaron escorias de cuchara de diferentes momentos del ciclo del recipiente. Para orientar la interpretación de los resultados se llevó a cabo, entre otros cálculos, la simulación termodinámica del sistema escoria/refractario.

III. 1) Parte experimental

La corrosión de los materiales estudiados en la tesis se evaluó usando escorias de cuchara provistas por una industria siderúrgica local. Para cada grupo de refractarios se utilizaron escorias de diferentes instancias del ciclo de la cuchara, teniendo en cuenta la zona en la que se usan o podrían usarse los ladrillos. El material AMC evaluado corresponde a un producto comercial usado en la zona de impacto del piso, y por esa razón se utilizó una escoria de fondo de cuchara, con la que podría entrar en contacto una vez que se drena el acero al repartidor. Los ladrillos MgO-C, que no son comerciales, podrían usarse como revestimiento de la pared, y en estos casos se empleó una mezcla de escorias de mitad de ciclo. En ambos casos, la escoria fue previamente caracterizada.

Luego de los ensayos de corrosión, se determinó como indicador cuantitativo del ataque de la escoria al refractario el *desgaste*, definido como la pérdida de material durante el contacto a alta temperatura. La penetración de la escoria, que también se utiliza como un buen estimador del grado de reacción, no pudo ser determinada en este caso, porque la coloración oscura que presentan los refractarios impide diferenciar la escoria del material. Además del desgaste, en las muestras ensayadas en el laboratorio, se analizó la interfase escoria/refractario por MEB/EED para identificar las nuevas fases sólidas formadas por la interacción, y así poder elaborar los mecanismos de corrosión. Como herramienta fundamental en el análisis del proceso de corrosión, se apeló a los resultados de la simulación termodinámica para interpretar los resultados obtenidos.

Como complemento a los ensayos de laboratorio, se desarrolló el análisis exhaustivo de muestras del ladrillo AMC *post-mortem* y se evaluaron resultados de ensayos realizados a mayor escala sobre ladrillos MgO-C.

1. 1) Análisis de muestras *post-mortem* (ladrillo AMC)

Las muestras de ladrillo AMC *post-mortem* (después de servicio) fueron provistos por una empresa siderúrgica local. La Figura III-1 muestra fragmentos tal como fueron provistos, con la escoria aún adherida a la superficie de la cara de trabajo (o cara caliente).



Figura III-1. Fragmentos de ladrillos AMC *post-mortem*.

Durante una campaña típica, la cuchara se calienta verticalmente luego del armado, a una temperatura máxima de 800°C (etapa de secado). Después, se colocan los dispositivos como tapones porosos y válvulas, y la cuchara se calienta nuevamente a temperaturas entre 1100°C y 1300°C en un pre-calentador vertical (etapa de pre-calentamiento). Una vez alcanzada la temperatura, la cuchara se coloca en el carro de sangrado para recibir el acero líquido a una temperatura cercana a 1700°C (etapa de sangrado). Una vez que la cuchara está llena con el acero líquido, se lleva a la estación donde se mantiene la temperatura y se añaden aditivos para ajustar la composición de la escoria y refinar el acero (etapa de refinamiento secundario). Posteriormente, la cuchara se lleva a la torreta de colada continua y se posiciona sobre el repartidor. Allí se cuela el acero (etapa de colado) hasta que queda un remanente (< 0,8 ton) en el fondo de la cuchara. Después se baja la cuchara de la torreta y se vuelca para retirar la escoria y el acero en pots. Posteriormente, se limpian los tapones porosos y los agujero para posicionar nuevamente la cuchara en el

pre-calentador vertical y llevarla a la temperatura de operación, comenzando un nuevo ciclo.

El material AMC *post-mortem* estudiado en este trabajo permaneció en la cuchara durante una campaña de 100 coladas. En este recipiente, las juntas entre los ladrillos AMC del piso fueron rellenas con mortero para disminuir el riesgo de infiltraciones. Los aceros fabricados en la planta que proveyó los ladrillos tienen la siguiente composición aproximada: C = 0,08 – 0,45 % p/p, Mn = 0,6 – 1,5 % p/p, Si = 0,2 – 0,5 % p/p y Al = 0,01 – 0,04 % p/p.

Para el análisis del material *post-mortem* se cortaron de los ladrillos dos rodajas de aproximadamente 25 mm de espesor (Figura III-2), perpendicularmente a la cara de trabajo. A su vez, en cada rodaja se realizaron tres cortes paralelos a la cara de trabajo del ladrillo, de ~ 20 mm de espesor. Por cada rodaja resultaron cuatro probetas prismáticas (20x20x25 mm³), denominadas PM1, PM2, PM3 y PM4. La primera de ellas (PM1) contiene la cara de trabajo del ladrillo y las siguientes se encuentran cada vez más alejadas de esta región. Las probetas se obtuvieron por corte y mecanizado empleando discos de corte diamantados.

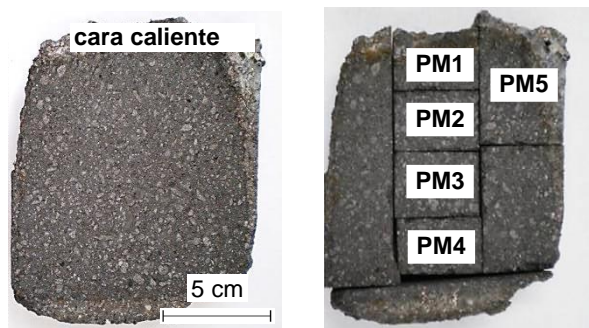


Figura III-2. Rodajas y muestras del ladrillo AMC *post-mortem*.

Con el objeto de evaluar la degradación del refractario en servicio, se usaron varias técnicas de análisis sobre las muestras PM1 a PM4, en las mismas condiciones que las usadas en la caracterización del material original (AMC4). También se obtuvieron muestras en polvo por trituración y molienda, siguiendo la misma metodología utilizada para la preparación de muestras del ladrillo sin uso.

Se llevó a cabo el análisis cualitativo de fases por difracción de Rayos X con un difractómetro Panalytical X'PERT PRO, sobre muestras en polvo del material *post-*

mortem ($< 75 \mu\text{m}$); se usó radiación Cu K α , a 40 kV y 40 mA, y una velocidad de 1°/min. El análisis termogravimétrico se realizó sobre el mismo tipo de muestras usando un equipo Shimadzu TGA-50, hasta 1200°C, en flujo de aire (velocidad de calentamiento: 10°C/min). La densidad picnométrica de los sólidos (ρ_{pic}) se determinó usando kerosén como fluido, a 37°C. La densidad global (ρ_g) y la porosidad aparente (π_a) de las probetas *post-mortem* se determinaron por el método de Arquímedes en base a la norma [DIN EN 993-1 (DIN 51056) (1995)], usando kerosén como fluido de densidad conocida, por duplicado. La porosidad cerrada (π_c) y la porosidad verdadera (π_v) se determinaron por cálculo, mediante las ecuaciones (II-1) y (II-2).

La microestructura del ladrillo corroído (PM5, Figura III-2) se caracterizó por microscopía óptica de luz reflejada, con un microscopio Model HP 1, Carl Zeiss (Oberkochen and Jena) sobre la superficie pulida. Además, esta región fue estudiada mediante microscopía electrónica de barrido con emisión de campo (FE-SEM en sus siglas en inglés; equipo S-4700, Hitachi), acoplada a espectroscopía de energía dispersiva de rayos X (EED). Previamente, las muestras fueron embutidas con resina poliéster en vacío, y pulidas con papeles de SiC hasta 4000 de grado abrasivo. Para el pulido final se utilizó pasta diamantada hasta 1 μm .

La composición de la escoria de la mitad del ciclo de la última colada en la que usaron los ladrillos, denominada escoria-*m*, se determinó por fluorescencia de Rayos X (Thermo Electron ARL, modelo 9900). Además, la escoria adherida sobre la cara de trabajo del refractario *post-mortem*, nombrada como escoria-*a*, que se desprendió fácilmente en forma de un polvo fino, se analizó por FRX y DRX usando los mismos equipos y condiciones que las empleadas en el análisis de las muestras PM. Las temperaturas de ablandamiento, hemisferio y fluidez de la escoria-*a* se obtuvieron experimentalmente por microscopía de calefacción, utilizando un equipo de microscopía óptica de calefacción (HSM) casero, diseñado y construido en el laboratorio (DEYTEMA, Universidad Tecnológica Nacional, Regional San Nicolás). Se prepararon pastillas compactadas del polvo utilizando dextrina como aglomerante, y como sustrato se utilizó alúmina sinterizada. El ensayo se realizó hasta 1500°C.

La viscosidad (η) de ambas escorias fue calculada con el modelo de de Urbain [Urbain et al. (1981)], que asume que todos óxidos afectan esta propiedad en la misma forma, dependiendo sólo de su contenido [Browning et al. (2003)], expresado en la siguiente serie de ecuaciones:

$$\begin{aligned}
 \eta &= ATe^{\left(\frac{1000}{T}-B\right)} \\
 \ln A &= -0,2812B - 11,8279 \\
 B &= B_0 + B_1N + B_2N^2 + B_3N^3 \\
 B_0 &= 13,8 + 39,9355\beta - 44,04\beta^2 \\
 B_1 &= 30,481 - 117,1505\beta + 129,9978\beta^2 \\
 B_2 &= -40,9429 + 234,0486\beta - 300,04\beta^2 \\
 B_3 &= 60,7619 - 153,9276\beta + 211,1616\beta^2 \\
 \beta &= \frac{x_{CaO} + x_{MgO} + x_{Na_2O} + x_{K_2O} + x_{FeO} + x_{TiO_2}}{x_{CaO} + x_{Al_2O_3} + x_{MgO} + x_{Na_2O} + x_{K_2O} + x_{FeO} + x_{TiO_2}}
 \end{aligned}
 \tag{III-1}$$

T es la temperatura absoluta y x_i es la fracción molar de cada óxido presente en la escoria.

El contacto del refractario AMC con la escoria- m en la condición más crítica, que corresponde a la máxima temperatura alcanzada durante el servicio (1700°C), se simuló usando un modelo de simulación propuesto por Luz y col. [Luz, A. P. et al. (2011)], que considera el cambio que sufre la escoria fundida en su composición, a medida que penetra al refractario y reacciona con sus componentes. Para estos cálculos se utilizó el software FactSage V.7.0 y se consideraron las composiciones químicas del ladrillo y la escoria- m (obtenida por FRX), desestimando los componentes minoritarios en ambos casos; el contenido de resina fue omitido del cálculo por las razones mencionadas anteriormente. El procedimiento consiste en un proceso iterativo, en el que la primera etapa de cálculo (EC) simula el contacto de 100 g de escoria con 100 g de refractario a 1700°C y 1 atm de presión. A continuación, el líquido en equilibrio se hace reaccionar con 100 g del refractario de composición original. El procedimiento se repite hasta que no haya líquido en equilibrio, condición en la cual ya no habría agente corrosivo para una próxima EC; esta última etapa se indica como EC_f, y puede considerarse un indicador de la magnitud en la que el

refractario fue atacado por la escoria. Por otra parte, la evolución de la escoria-*m* durante el enfriamiento también fue simulada.

1. 2) Caracterización de la escoria

Las escorias fueron recibidas de la planta en forma de trozos grandes, que fueron triturados y molidos, ó polvos finos. En esta condición, se realizó un cuarteo con el fin de obtener una muestra representativa. Se llevó a cabo el análisis químico por FRX en un equipo Thermo Electron ARL, modelo 9900, y para la determinación de fases por DRX se empleó un difractómetro Panalytical X'PERT PRO, usando radiación de Cu K_{α} , a 40 kV y 40 mA, a una velocidad de 10°/min y monocromador. Para determinar las temperaturas críticas de la escoria (ablandamiento, hemisferio y fluidez), se usó el mismo procedimiento y equipamiento usado para las escorias evaluadas en el análisis *post-mortem*, así como para la estimación de la viscosidad con el modelo de Urbain (ecuación (III-1)). Mediante simulación termodinámica se calcularon los estados de equilibrio de las escorias usando el programa FactSage V.7.1 y su composición química.

1. 3) Ensayo estático de crisol

Para la fabricación de los crisoles, en primera instancia se obtuvieron prismas de $5 \times 5 \times 5 \text{ cm}^3$ ó $6 \times 6 \times 5 \text{ cm}^3$, para los ensayos a 1450°C (AMC) y 1600°C (AMC y MgO-C), respectivamente. A continuación, se realizó un hueco con broca de 26 mm y ~ 20 mm de profundidad en el centro del prisma, donde se coloca la escoria en polvo (~ 50 g). El conjunto crisol+escoria se calienta hasta la temperatura del ensayo (velocidad de calentamiento: 10°C/min), y se mantiene en esta condición por 2 h. Los tratamientos térmicos se realizaron en aire, usando un horno eléctrico de cámara eléctrica Carbolite HTF 1700). El enfriamiento se llevó a cabo dentro del horno.

En cada caso, el crisol ensayado se embutió en resina poliéster bajo vacío, y posteriormente se cortó transversalmente para medir el área desgastada. Para esto, se fotografiaron las superficies de corte; y la superficie corroída (S_d) fue calculada empleando el programa ImageJ 1.6. Las dimensiones originales del crisol fueron determinadas previamente con el objetivo de obtener el área total antes del ensayo (S_c) (Figura III-3). La razón entre el área desgastada y el área original en valor porcentual corresponde al *desgaste* determinado en condiciones estáticas.

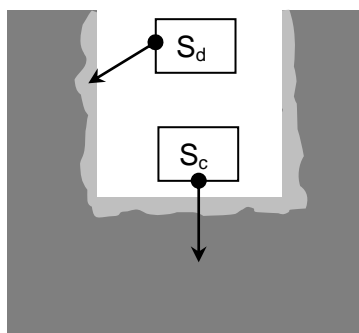


Figura III-3. Esquema del corte transversal de un crisol ensayado.

Además, la zona de la interfase refractario/escoria se observó por microscopía electrónica de barrido acoplado con EED, sobre una superficie previamente pulida con papeles de SiC y pasta de diamante hasta $1\ \mu\text{m}$, usando alcohol isopropílico o etílico como lubricante y refrigerante. Para estos análisis se emplearon varios microscopios electrónicos: Philips XL30, JEOL JCM-6000 (CETMIC), FEI Quanta 200 (universidad de la plata) y Joel-6460.

1. 4) Ensayo dinámico de inmersión

Para el ensayo dinámico de inmersión, se extrajo una probeta de $2 \times 2 \times 20\ \text{cm}^3$ (Figura III-4) del ladrillo. Durante el procedimiento, la barra se sujeta con un mandril en forma vertical sobre la escoria ($\sim 200\ \text{g}$), la cual se coloca en polvo dentro de un crisol de grafito recubierta con papel de Mo. Posteriormente, se calienta todo el sistema hasta la temperatura del ensayo (~ 2 horas), con la probeta suspendida sobre la escoria (sin contacto), en un horno de inducción. Para los dos tipos de materiales la temperatura fue de 1600°C . Durante el tratamiento, el conjunto se aísla del aire con una campana de vidrio, en la que la barra está introducida parcialmente. Posteriormente, se sumerge la barra en la escoria fundida girando a $25\ \text{rpm}$, hasta $\sim 5\ \text{mm}$ del fondo del crisol; la altura de la escoria es de $\sim 3\ \text{cm}$. El contacto entre el material y la escoria líquida se mantuvo durante $30\ \text{min}$. Posteriormente, se extrajo la barra de la escoria y se enfrió al aire.



Figura III-4. Probeta para el ensayo dinámico.

Para determinar el *desgaste* de la barra durante este ensayo, se consideró como definición de este indicador:

$$\text{desgaste} = \frac{\text{medida inicial} - \text{medida final}}{\text{medida inicial}} \times 100\% \quad (\text{III-2})$$

Algunas cuestiones relacionadas a qué dimensiones considerar como medidas inicial y final para lograr un valor confiable del desgaste, llevaron a un análisis particular sobre este punto, que se desarrolla en la sección 2. 1. 2).

La zona de la interfase refractario/escoria se analizó por microscopía electrónica de barrido acoplado con EED, utilizando el mismo equipamiento con el cual se observaron las muestras de los crisoles. Para preparar la superficie pulida, se cortó el extremo de la barra en dirección perpendicular, y posteriormente se embutió el fragmento en resina poliéster bajo vacío. La superficie de observación fue desbastada y pulida con papeles de SiC y pasta de diamante hasta 1 μm , usando alcohol isopropílico o etílico como lubricante.

1. 5) Ensayo en horno de inducción sobre ladrillos (dinámico)

Este ensayo se llevó a cabo directamente sobre ladrillos, con los cuales se arma un crisol, que se introduce en el horno. En este recipiente se agrega el metal (~ 9 kg de acero 1020, con 0,2 % de C) y se calienta todo el conjunto por inducción. Este calentamiento produce la fusión del metal. Después de haber alcanzado los 1700°C, se adiciona la escoria (720 g), que se repone varias veces durante el tratamiento. El ensayo dura aproximadamente 3 horas. Después de finalizado, se remueve la escoria y el metal y las muestras se enfrían libremente. El ensayo se clasifica como dinámico por el tipo de calentamiento (no hay movimiento adicional), y se hace en atmósfera abierta (aire), por duplicado.

En estos ensayos se utilizó una escoria sintética, con una composición muy similar a las usadas en los ensayos de laboratorio (Tabla III-18, sección 2. 2. 1)).

El desgaste ocasionado se determina considerando las dimensiones del ladrillo original y las que alcanza en diferentes regiones, en particular en la línea metal (LM) y la línea escoria (LE).

1. 6) Simulación termodinámica

Para simular la interacción de los diferentes materiales refractarios por las respectivas escorias, se implementó el mismo método iterativo descrito en la sección anterior para el material AMC *post-mortem*. Análogamente, se llevaron a cabo los cálculos de equilibrio de los sistemas correspondientes a las diferentes escorias utilizadas en los ensayos de corrosión, en el rango de temperaturas de interés.

III. 2) Resultados y discusión

2. 1) MATERIALES AMC

2. 1. 1) Ladrillo AMC *post-mortem*

En la Figura III-5 puede observarse el aspecto de la muestra PM5, que contiene la interfase refractario/escoria. Visualmente, y en comparación con las características del ladrillo virgen (Figura III-5b), se puede detectar desgaste y decarburización del material, especialmente en la cara caliente. La cara de trabajo del ladrillo original corresponde a la superficie de 10x15 cm²; siendo la longitud del ladrillo *post-mortem* de 11 cm; el desgaste respecto al material original (25 cm de longitud inicial) fue de ~ 56 % después de las 100 coladas (~1,4 mm/colada)

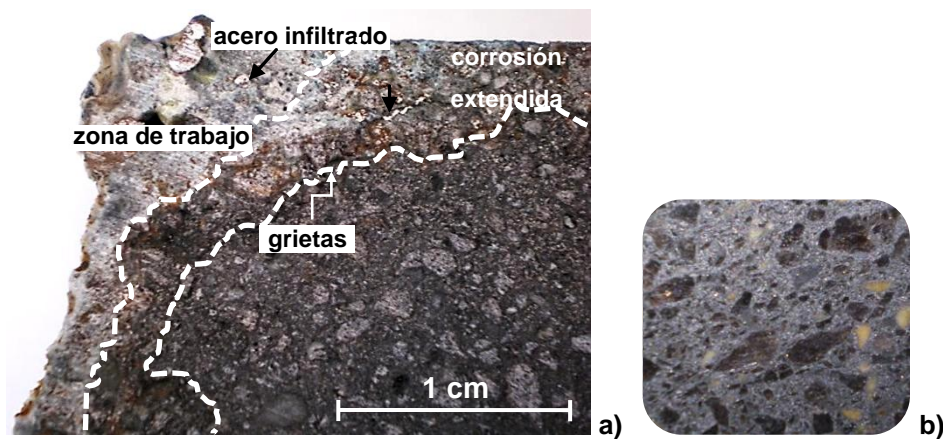


Figura III-5. Imágenes del ladrillo AMC4: fragmento *post-mortem* (a) y original (b).

En la cara de trabajo se evidencia una región deteriorada de ~ 0,7 cm de longitud, donde se observa infiltración de la escoria y el metal. Esta región se caracteriza por una fuerte modificación de la textura del ladrillo, y en ella se distinguen dos zonas con diferente textura: a) una zona de trabajo con una coloración diferente a la del ladrillo original, que evidencia el contacto con la escoria y la decarburización del material, y b) otra zona de corrosión extendida, donde se observa la infiltración del acero y la formación de poros y grietas. En la zona más alejada del contacto con el metal y la escoria, se observa baja alteración del material. Sólo se destaca la decoloración de los agregados marrones presentes en el material original (Figura III-5b); este fenómeno, que se asocia posiblemente a partículas de magnesia sinterizada o alúmina

electrofundida marrón, se atribuye a la oxidación y/o migración de las impurezas responsables de esta coloración (Fe^{+2} , Ti^{+2}) durante la estancia del ladrillo a las elevadas temperaturas de operación.

En la Tabla III-1 se reporta la composición de la escoria de mitad de ciclo de la última colada (escoria-*m*) y de la adherida al ladrillo *post-mortem* (escoria-*a*). La primera escoria corresponde aproximadamente a aquella que entró en contacto con los ladrillos AMC4 del piso cuando se vació la cuchara por última vez. Por su parte, la escoria adherida (escoria-*a*) es, aproximadamente, la que resultó del enfriamiento del fundido remanente, luego de atacar al ladrillo. Por este motivo, esta última tiene mayor contenido de alúmina (~ 25 % más elevado) debido a la corrosión del refractario, cuyo componente principal es Al_2O_3 . Por esta misma razón, su viscosidad (η) calculada con el modelo de Urbain (Tabla III-1) también resulta más elevada que la de la escoria de la última colada; este aumento podría desalentar la penetración de la escoria a medida que interacciona con el refractario, y así favorecer el cese de la corrosión. Además, la escoria-*a* tiene un contenido de FeO mayor respecto a la de la última colada; esto se debe posiblemente a la mezcla del metal fundido con la escoria líquida durante la operación de la cuchara.

La temperatura de ablandamiento para la escoria-*m*, calculada como la temperatura de primera formación de líquido con el programa FactSage, resultó de 1256°C. Superado este valor de temperatura, la escoria habría estado en condiciones de penetrar al refractario. La temperatura de ablandamiento de la escoria adherida medida por microscopía en caliente fue algo más elevada, debido al cambio en su composición: 1369°C \pm 5°C.

Teniendo en cuenta que el revestimiento de la cuchara se somete repetidas veces a tratamientos térmicos, lo cual favorece que los ladrillos refractarios alcancen el equilibrio termodinámico, se llevó a cabo el cálculo de los estados de equilibrio del refractario AMC4 en el rango de temperaturas entre la de pre-calentamiento y 1700°C. En la Tabla III-2 se muestran las fases calculadas en equilibrio. Dado que el ladrillo no está completamente expuesto al aire (sólo la parte más externa está en contacto con la atmósfera durante el primer pre-calentamiento), no se agregó oxígeno adicional en la simulación. Estos sólidos serían los que se esperaría encontrar como componentes de las probetas PM1 a PM4 si el sistema hubiera alcanzado el equilibrio termodinámico luego de las 100 coladas.

Tabla III-1. Características de las escorias de la última colada (m) y adherida al ladrillo *post-mortem* (a).

		Escoria- <i>m</i>	Escoria- <i>a</i>
Componentes (% p/p)	CaO	55,7 ± 0,6	51,7 ± 0,6
	Al₂O₃	27,2 ± 0,7	34,8 ± 0,7
	MgO	8,3 ± 0,3	7,2 ± 0,3
	SiO₂	7,7 ± 0,1	4,9 ± 0,1
	FeO	0,53 ± 0,04	0,84 ± 0,04
	S	0,49 ± 0,01	0,38 ± 0,01
	Cr₂O₃	0,030 ± 0,002	0,11 ± 0,002
	MnO	0,070 ± 0,002	0,050 ± 0,002
Basicidad⁽¹⁾		1,6	1,3
η (Poise)	1300°C	7,84	11,03
	1700°C	0,92	1,14

⁽¹⁾CaO/(SiO₂+Al₂O₃), en peso.

Tabla III-2. Fases sólidas en equilibrio en AMC4 a temperaturas entre 700 y 1700°C.

T	Fases (% p/p)							
	Al ₂ O ₃	MgO	Al	Si	grafito	espinela ⁽¹⁾	Al ₄ C ₃	SiC
RT	87,00	7,40	3,15	0,39	2,15	-	-	-
700°C	68,16	-	-	-	0,94	26,14	4,20	0,55
1000°C	67,96	-	-	-	0,94	26,34	4,20	0,55
1100°C	67,58	-	-	-	0,94	26,72	4,20	0,55
1200°C	66,75	-	-	-	0,94	27,55	4,20	0,55
1400°C	62,27	-	-	-	0,94	32,03	4,20	0,55
1600°C	49,30	-	-	-	0,94	45,00	4,20	0,55
1700°C	36,53	-	-	-	0,94	57,77	4,20	0,55

⁽¹⁾No estequiométrica.

Por otra parte, en la Tabla III-3 se reportan las fases en equilibrio durante el enfriamiento de la escoria-*m*, que serían comparables a las presentes en la escoria adherida.

Tabla III-3. Fases obtenidas en la simulación del enfriamiento de la escoria de mitad de ciclo de la última colada (*m*).

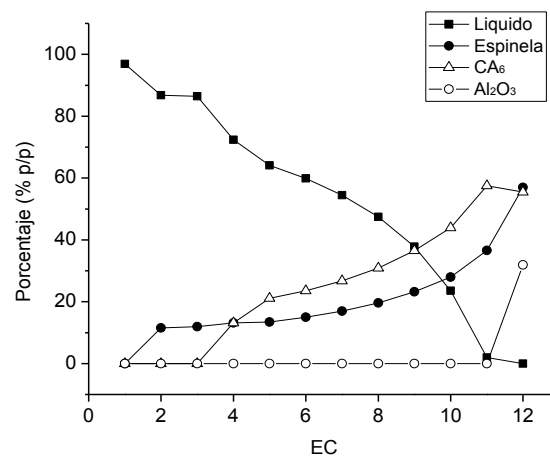
T	Fases (% p/p)						
	líquido ⁽¹⁾	Ca ₃ Al ₂ O ₆	MgO	Ca ₂ SiO ₄	CaAl ₂ O ₄	Ca ₃ MgSi ₂ O ₈ ⁽²⁾	CaO
1600°C	92,6	-	3,3	-	-	-	4,1
1450°C	90,2	-	4,6	-	-	-	5,2
1300°C	24,6	55,5	7,2	12,7	-	-	-
1150°C	-	68,4	8,2	14,6	8,8	-	-
1000°C	-	68,0	8,2	14,6	9,2	-	-
850°C	-	73,3	6,6	-	6,1	14,0	-

⁽¹⁾Compuesto mayoritariamente de Al₂O₃ y CaO; SiO₂ y MgO menor al 10 % p/p cada uno.

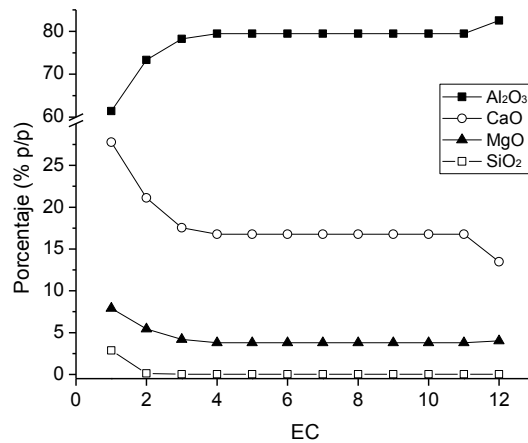
⁽²⁾Merwinite.

Finalmente, en la Figura III-6 se muestra la evolución de las fases condensadas mayoritarias presentes en el equilibrio escoria-refractario en la condición más severa (1700°C) en función de las etapas de cálculo (EC). También se informa la composición de estas fases, así como la variación de la viscosidad del líquido de equilibrio (η), calculada con el modelo de Urbain (Figura III-6c).

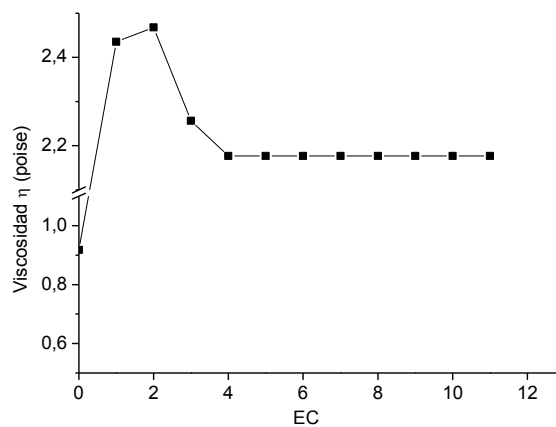
De acuerdo a la información de la Figura III-4, a 700°C ya habrían ocurrido las transformaciones más significativas entre los componentes del refractario: sin exceso de O₂, el Al y el Si reaccionan con el grafito para formara los carburos, y la magnesia con la alúmina para formar espinela MA. El aumento en la proporción de esta última, en simultáneo con la disminución en el contenido de Al₂O₃, se debe a su incorporación a la estructura de la espinela, con la que forma una solución sólida. Se conoce que, debido a factores cinéticos, entre otros, en el refractario real las transformaciones ocurren masivamente por encima de 1000°C. Sin embargo, la condición de equilibrio sirve de guía para comprender las modificaciones que ocurren en el ladrillo refractario, sobre todo luego de un número elevado de coladas como es el caso estudiado.



a)



b)



c)

Figura III-6. Evolución del sistema escoria-AMC4 en función de la etapa de cálculo (EC): a) composición en fases, b) composición del líquido y c) viscosidad del líquido.

En la Tabla III-4 se muestran las fases identificadas en los difractogramas realizados sobre todas las muestras *post-mortem*.

Tabla III-4. Fases identificadas por DRX en las muestras *post-mortem* (la cantidad de + es un indicador de la proporción de cada fase; el número de ficha IDCC es indicado entre paréntesis).

PM	corindón (11-0661)	periclasa (45-0946)	grafito (41-1487)	Al (04-0787)	Si (27-1402)	MgAl ₂ O ₄ (45-0946)	otros
1	++++	n.d.	++	n.d.	n.d.	++	CA, CA ₂ , CA ₆
2	++++	n.d.	++	n.d.	n.d.	++	-
3	++++	+	++	n.d.	n.d.	++	-
4	++++	+	++	n.d.	n.d.	++	-

De acuerdo a lo previsto en la simulación termodinámica, se detectó espinela MA (MgO.Al₂O₃) en todas las probetas; además, los picos de aluminio desaparecieron en todas las muestras PM, y los de magnesita sólo en PM1 y PM2. Las intensidades de los picos de difracción de la espinela fueron similares en las cuatro probetas. La ausencia del Al₄C₃ predicho como fase de equilibrio, se atribuye a que este sólido se descompone rápidamente frente a agentes oxidantes, o bien reacciona con MgO para formar espinela, como ha sido determinado en la evolución térmica de AMC4 virgen en aire (sección II)2. 1. 9)). Probablemente, el ladrillo fue expuesto a una condición más oxidante durante el servicio que la simulada en el cálculo de equilibrio.

En el análisis por DRX se detectó la desaparición de los picos de silicio metálico en las cuatro probetas *post-mortem*, en acuerdo con la tendencia que marca la termodinámica (Tabla III-2), aunque no fue posible identificar mediante esta técnica la formación de otras fases conteniendo Si, tal como el SiC que debería estar presente de haberse alcanzado el equilibrio. Sin embargo, este sólido fue detectado en muestras de AMC4 virgen (sin uso) tratadas a 1600°C. Por otra parte, durante el tratamiento a 1400°C en aire del ladrillo virgen, se identificó mullita, sin que fuera posible identificar al carburo por DRX (sección II)2. 1. 7)). De acuerdo a lo reportado por Taffin y Poirier [Taffin y Poirier (1994)], el SiC se forma incipientemente a los 1100°C, por reacción del SiO₂ formado en la oxidación superficial de las partículas de

Si; el metal reacciona completamente a los 1300°C. Según estos autores, hay procesos de volatilización que luego llevan a la condensación de las especies gaseosas en forma de sílice vítrea, que se depositan posteriormente en los poros. Estos procesos podrían justificar la ausencia de SiC en las probetas *post-mortem* (o bien su presencia en cantidades inferiores a la sensibilidad de la técnica), indicando que la temperatura del ladrillo en la zona fría superó los 1300°C durante el servicio. Es posible que esto haya ocurrido durante las últimas coladas de la cuchara, cuando el espesor del ladrillo habría sufrido una importante reducción. Además, podría ocurrir que la SiO₂ formada en la cara de trabajo, ya sea por oxidación del Si o del SiC intermediario, se haya disuelto en la escoria líquida. Según los datos reportados en la Tabla III-4, el grafito persistió en todas las muestras PM, en sintonía con lo establecido por la simulación termodinámica (Tabla III-2). Sin embargo, a diferencia de la disminución en el contenido inicial de este componente que supone su reacción con Al y Si para formar los carburos, el pico de difracción principal del grafito en PM1 a PM4 presentó una intensidad similar a la del material original. Esta discrepancia podría tener al menos dos orígenes. Por un lado, el carbono más susceptible a reaccionar con el resto de los componentes del refractario es aquél proveniente de la pirólisis de la resina, que no está contemplado en la simulación termodinámica. Por otro lado, la presencia de Si en AMC4 mejora su resistencia a la oxidación, sobre todo en el rango de alta temperatura (sección II)2. 1. 9)), lo cual podría ser la razón de la persistencia del grafito en las muestras PM.

Con la intención de aportar más evidencias sobre este punto, se obtuvieron los termogramas de ATG de las probetas *post-mortem* y del material AMC4 original, que se presentan en la Figura III-7. Como ha sido discutido anteriormente para este mismo material (sección II)2. 1. 6)), las pérdidas de peso entre 300 y 500°C son atribuidas a la formación de volátiles de la resina, y las que tienen lugar entre 600 y 800°C, a la oxidación del grafito y el carbono residual.

En las muestras *post-mortem* no se manifestó pérdida de masa entre 300 y 500°C debido a que la pirólisis de la resina ocurrió durante el servicio, posiblemente durante el pre-calentamiento de la cuchara, antes del primer ciclo. No obstante, sí se registraron pérdidas de peso correspondientes a la oxidación del carbono (entre 500 y 800°C), que se reportan en la Tabla III-5.

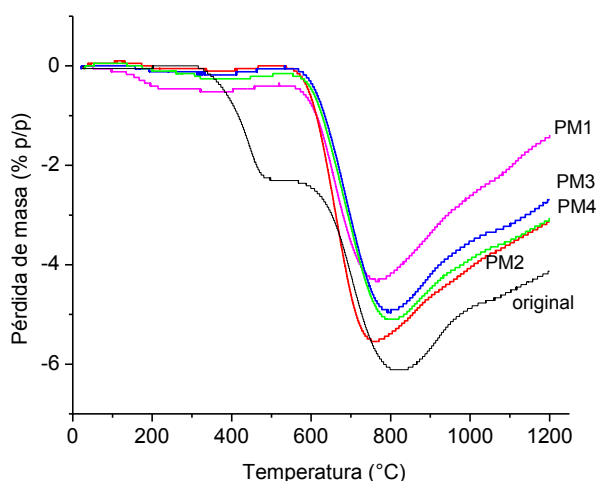


Figura III-7. Termogramas (ATG) del material AMC4 original y las probetas *post-mortem*.

Tabla III-5. Pérdida de masa (ATG), densidad global y porosidad de los materiales original y *post-mortem*.

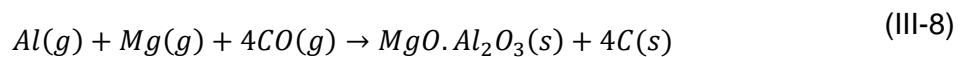
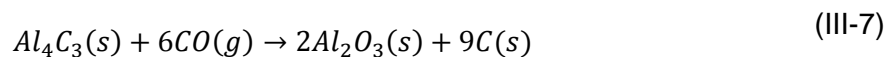
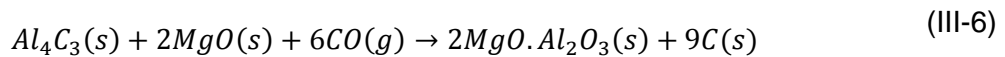
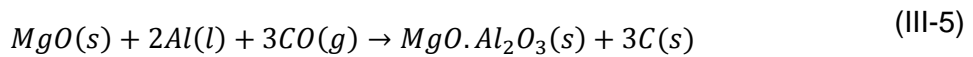
	$\Delta m^{(1)}$ (% p/p)	ρ_g (g/cm ³)	π_a (%)	π_v (%)	π_c (%)
Original	3,8	$3,33 \pm 0,02$	$3,6 \pm 0,1$	$6,9 \pm 0,6$	$3,3 \pm 0,6$
PM4	4,9	$3,22 \pm 0,01$	$9,3 \pm 0,2$	12 ± 1	3 ± 2
PM3	4,9	$3,16 \pm 0,02$	$11,5 \pm 0,1$	14 ± 1	2 ± 1
PM2	5,5	$3,14 \pm 0,02$	$12,2 \pm 0,6$	13 ± 2	1 ± 2
PM1	3,9	$3,13 \pm 0,02$	14 ± 1	12 ± 2	0 ± 3

⁽¹⁾Pérdida de masa calculada de las curvas de ATG entre 500 y 800°C.

PM1 manifiesta una menor pérdida de peso entre 500 y 800°C respecto a las otras probetas *post-mortem* debido a la mayor decarburización sufrida en la cara caliente (como puede observarse en la Figura III-5), ya que estuvo sometida a un mayor grado de exposición al aire (en el último pre-calentamiento) y a las temperaturas más elevadas. Llama la atención que las pérdidas de peso correspondientes a la oxidación del carbono para las probetas *post-mortem* PM2, PM3 y PM4 sean mayores que en el material original, indicando que el contenido de carbono no sólo mantuvo el nivel del ladrillo sin uso, como lo sugería el análisis por DRX (Tabla III-4), sino que incluso se

incrementó durante el servicio. Este hecho fue confirmado en tratamientos térmicos de muestras en polvo de mayor masa (3,5 g) a la analizada por ATG (< 0,1 g) de cada probeta post-mortem y del material original, hasta 500°C y 800°C. Además, se llevó a cabo un barrido adicional por DRX, a una velocidad más lenta que la usada para las muestras original y post-mortem (0,125 °/min), en un rango de 2θ que contiene un pico de difracción de corindón (25,50 °2 θ) de 75 % de intensidad relativa, y el pico principal de grafito (26,38 °2 θ). De la comparación de las áreas bajo cada pico, fue posible confirmar que el pico de grafito no presentó una reducción significativa en su intensidad en las muestras PM2, PM3 y PM4 con respecto al ladrillo sin uso.

Sin embargo, la cuestión es cómo tuvo lugar el aumento en el contenido de carbono que se evidencia en el termograma de las muestras *post-mortem* (Figura III-7). Una posible explicación es que el gradiente térmico generado en el ladrillo, desde ~1700°C en la cara caliente a una temperatura menor en la cara fría (cercana a 1300°C en las últimas coladas), hace que el CO₂ y CO producidos por la pirólisis de la resina, la reacción del carbono residual y la oxidación del grafito (que debería producirse al menos durante el pre-calentamiento), migren hacia la cara fría debido a la menor presión en esta región producto de la menor temperatura. Los gases de CO₂ y CO pueden reaccionar con el MgO y/o el Al₂O₃ generando productos de reacción de baja cristalinidad que no son fácilmente detectados por DRX como carburos, oxcarburos o carbono amorfo. Algunas de las reacciones que podrían ocurrir en estas condiciones, y que implican un aumento en el contenido de carbono del sistema, se muestran a continuación:



Un sustento a esta hipótesis es el hecho de que el inicio en la pérdida de peso en los termogramas, así como el mínimo en estas curvas alrededor de 800°C, están desplazados hacia temperaturas menores en las muestras *post-mortem* respecto al ladrillo virgen, lo que significa que el carbono generado es más reactivo que el original. Suponiendo que se genera mayor cantidad de CO/CO₂ en la cara caliente y que la migración de estos gases se produce hacia la cara opuesta, se esperaría registrar un máximo de concentración de carbono en el interior del ladrillo. De acuerdo a lo observado en el termograma, el máximo se encuentra en la probeta PM2 cuyo centro está a aproximadamente 3 cm de la superficie de la cara de trabajo.

En las muestras *post-mortem* más alejadas de la cara de trabajo donde la temperatura fue menor, no toda la magnesia se convirtió en MA (Tabla III-4) como ocurriría en condiciones de equilibrio (Tabla III-2). Como se estableció previamente (sección II)2. 1. 8)), el refractario AMC4 (original) presenta un grado de espinelización menor que un ladrillo AMC con un contenido de MgO similar (AMC1), producto del mayor tamaño de las partículas de magnesia. Teniendo en cuenta que la cantidad de espinela formada durante el servicio fue similar a lo largo del espesor del ladrillo (Tabla III-4), la ausencia de periclase en las probetas *post-mortem* cercanas a la cara de trabajo no podría producirse por un mayor grado de conversión a espinela, sino por el consumo adicional de este componente por algún otro proceso. Debido a la elevada temperatura en esta región (~ 1700°C), la reactividad de los sólidos es bastante elevada. Por ejemplo, la magnesia podría haber sufrido la reducción carbotermal (reacción (I-2)) en las zonas de mayor temperatura (PM1 y PM2) [Alvarez et al. (1992); Ishii et al. (1989); Tabata et al. (1988)] debido a las condiciones térmicas ($T > 1200^{\circ}\text{C}$), favorecidas por una baja presión de oxígeno. Es posible que el Mg(g) escape del ladrillo sin que se re-oxide o bien, que de haberlo hecho, esta magnesia se haya disuelto en la escoria. Esto podría explicar la ausencia de MgO en las probetas cercanas a la cara caliente sin que se haya observado un incremento en la proporción de espinela en esta región. De haberse producido la reacción carbotermal en las caras más internas el ladrillo, habría sido otra fuente de CO(g).

En el difractograma de la escoria adherida al ladrillo *post-mortem*, se identificaron las siguientes fases cristalinas (los números de fichas ICDD están indicados entre paréntesis), en acuerdo con el elevado contenido de Al₂O₃ característico de un acero calmado al aluminio [Yildirim y Prezzi (2011)], y su índice de basicidad ternaria [Posch et al. (2002)] (Tabla III-1): C₁₂A₇ (12CaO.7Al₂O₃; N°ficha 00-009-0413), C₃A (3CaO.Al₂O₃; N°ficha: 00-001-1060), CA₂ (CaO.2Al₂O₃; N°ficha: 00-023-1037), MA

($\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$; N°ficha: 00-034-0189), CaO (N°ficha: 01-075-0264), C_2S ($2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$; N°ficha: 00-001-1012), FeS_2 (N°ficha: 00-003-0822), $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (N°ficha: 00-044-1481), $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (N°ficha: 00-044-1482) y MgO (N°ficha: 00-045-0946). Como fases mayoritarias se identificaron mayenita (C_{12}A_7) y celita (C_3A). La coincidencia con la composición mineralógica de los estados de equilibrio termodinámico de la escoria-*m* en el rango de temperaturas por las que atraviesa hasta su solidificación (Tabla III-3) es bastante elevada. Por otra parte, la identificación de hidróxidos de Ca y Mg en la escoria-*a* se debe a su hidratación causada por la presencia de calcia (CaO) y magnesia (MgO) libres como fases de equilibrio (formadas a alta temperatura y detectadas por DRX), las cuales son atacadas fácilmente por la humedad [Moliné et al. (2018); Yildirim y Prezzi (2011)]. Esta es la razón por la que la escoria adherida se desprendió fácilmente del ladrillo, ya que estas reacciones de hidratación tienen asociada una variación volumétrica significativa y conducen a la fragmentación y pulverización del sólido [Juckes (2003); Moliné et al. (2018)]. La presencia de estos hidratos también son causa de que el termograma de PM1, que tiene parte de esta escoria adherida (Figura III-7), registre una leve caída de peso por encima de los 100°C debido a su deshidratación.

La información contenida en los gráficos de la Figura III-6 ayudan a comprender la interacción entre la escoria y los ladrillos refractarios AMC4 del piso de la cuchara durante los sucesivos ciclos en servicio, y que pueden haber dado origen, aunque no exclusivamente, a su deterioro. Como ya ha sido mencionado, el número de etapas de cálculo requeridas para que cese la corrosión (EC_f) se considera como indicativo de la resistencia a la corrosión del material [Luz, A. P. et al. (2011); Muñoz et al. (2017)]. Teniendo en cuenta esta relación, se espera una elevada corrosión de los ladrillos AMC4 en las condiciones de servicio, si se compara este parámetro ($\text{EC}_f=12$), con los resultantes de la simulación de la corrosión de materiales AMC con contenidos similares de MgO a 1600°C ($\text{EC}_f=3$ a 4). El desgaste de estos ladrillos AMC en ensayos de laboratorio resultaron en ~ 10 % [Muñoz et al. (2017)].

Por otra parte, como puede verse en la Figura III-6a, el porcentaje de líquido obtenido en las primeras etapas de cálculo es muy elevado, habiendo disuelto prácticamente el total de los componentes del refractario en el primer contacto; a partir de esto también se esperaría un elevado grado de ataque del refractario por la escoria fundida a 1700°C cuando se vacía la cuchara. En la Figura III-6c se grafica la variación de la viscosidad del líquido resultante en cada etapa de la simulación; la viscosidad para $\text{EC}=0$ corresponde al valor de escoria-*m* a 1700°C (Tabla III-1). Luego de un

incremento inicial debido al aumento en el contenido de Al_2O_3 (de ~ 7 % p/p inicial a ~ 60 % p/p en la primera EC, Figura III-6b) y la reducción de la proporción de $\text{Fe}^{+2}/\text{Fe}^{+3}$ ($< 10^{-3}$ % p/p, Figura III-6b), la viscosidad disminuye en las etapas siguientes, tendiendo a converger a $\sim 2,18$ poise, mayor al valor inicial. Este comportamiento presupone que a medida que la escoria penetra en el refractario, su agresividad disminuye, colaborando al cese de la corrosión.

Como producto de la saturación del líquido en ciertos componentes, la simulación termodinámica predice inicialmente la cristalización de espinela MgAl_2O_4 y más tarde (EC=4), CA_6 . A partir de la 4^{ta} etapa de cálculo, la proporción de los componentes mayoritarios del líquido se mantiene constante. La cantidad de CA_6 aumenta en las etapas siguientes, hasta que el corindón (el principal componente del ladrillo) comienza a ser una fase estable hacia el final del proceso.

Según los datos de la Tabla III-3, sólo en la probeta PM1 se detectaron sólidos que manifiestan la interacción ladrillo-escoria (entre paréntesis se indica la ficha ICDD): aluminatos cálcicos CA (00-034-0440), CA_2 (00-023-1037) y CA_6 (00-025-0122). De estos sólidos, sólo este último se formaría durante el ataque de la escoria a la máxima temperatura de operación ($\sim 1700^\circ\text{C}$), de acuerdo a lo que predice la simulación termodinámica. Además, se detectó espinela MA en PM1, la cual podría haberse formado por la reacción de los propios componentes del refractario, o por la interacción del ladrillo con la escoria, de acuerdo a la Figura III-6a.

Una descripción más detallada de la interfase escoria-refractario se obtuvo de la observación microscópica de la zona de corrosión extendida (PM5). El análisis microestructural por MOLR y FE-SEM/EED de la región de reacción con los fundidos (metal y escoria), puso en evidencia la formación de varias capas en la interfase acero+ escoria /refractario (Figura III-8 a Figura III-10):

a) *Zona de escoria*, que corresponde a una capa discontinua de ~ 200 μm de espesor, formada por una fase líquida enriquecida en aluminato cálcico con pequeñas partículas cúbicas de espinela $[(\text{Mg,Fe,Mn})(\text{Al,Cr,Fe})_2\text{O}_4]$ y acero (ver Figura III-8a).

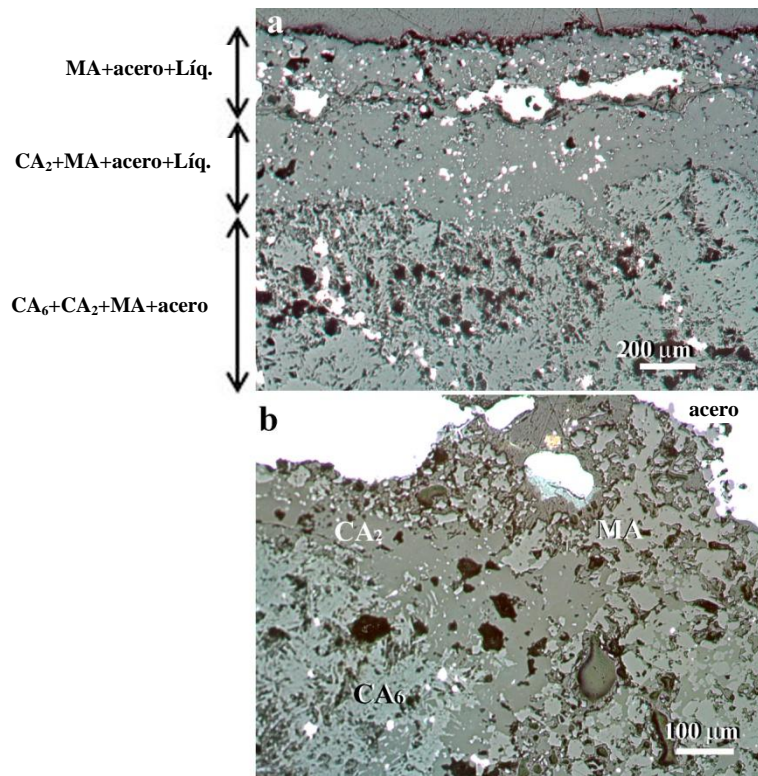


Figura III-8. Imágenes de la interfase acero+escoria/refractario en el ladrillo AMC4 *post-mortem* (MOLR).

b) *Zona de reacción*, compuesta por dos capas:

-una capa densa y continua de ~ 500 μm de espesor (Figura III-8a); hay una zona lisa que probablemente corresponde a CA₂+líquido, en acuerdo con las observaciones de otros autores [Guha (1997); Muñoz et al. (2015); Yilmaz (2006); Zhang et al. (2000)] y los datos de DRX (Figura III-8b). El análisis por FE-SEM/EED de la zona atacada del ladrillo *post-mortem* (Figura III-9, PM5) confirmó la presencia de los productos de reacción detectados por DRX (en PM1) y microscopía óptica. La composición promedio de esta capa determinada por EED fue, aproximadamente: 64 % p/p de Al₂O₃, 18 % p/p de CaO, 7 % p/p de Fe₂O₃, 6 % p/p de SiO₂, 4 % p/p de TiO₂ y 1,4 % p/p de MnO (Figura III-9a). Esta composición es compatible con la presencia de aluminatos cálcicos (CA₂), acero y fases no cristalinas (Figura III-8a, Figura III-9c y Figura III-10). El aluminato cálcico puede haberse formado por la reacción de la escoria fundida con las partículas de corindón presentes en el ladrillo AMC4: Al₂O₃+Líqu→CA₂. En la región con menos textura, algunos puntos de análisis por EED fueron compatibles con CA₂ y CAS₂ (anortita); también se detectaron puntos con composición CA.

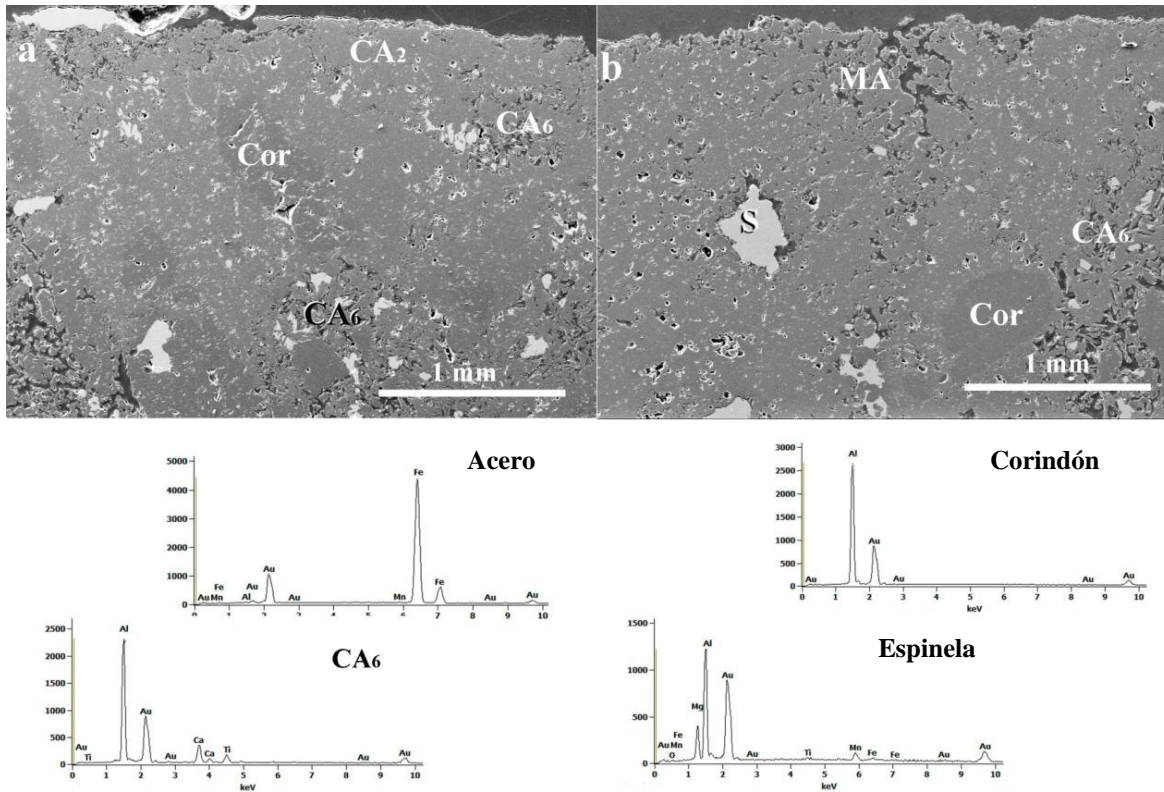


Figura III-9. Micrografías (FE-SEM) de dos áreas de la zona de reacción acero+escoria/refractario AMC4: a) partículas de corindón sin reaccionar (Cor), b) inclusiones de acero (S), c) aluminatos cálcicos (CA6, CA2) y d) partículas de espinela (MA).

-más hacia el interior del refractario, se identifica una capa ancha y porosa compuesta por cristales elongados ($\sim 30 \mu\text{m}$ de longitud y $3 \mu\text{m}$ de ancho) acompañados de poros angulares, los cual podrían asociarse al hexaluminato cálcico (análisis por EED: $\sim 86\%$ de Al_2O_3 , $\sim 9\%$ p/p de CaO , y $\sim 4\%$ p/p de TiO_2 y/o SiO_2). También se observan (ver Figura III-9) agregados de corindón sin reaccionar, acero, y algunas zonas ricas en espinela (probablemente asociadas a partículas de periclasa presentes en el ladrillo original: $\text{MgO} + \text{Líquido} \rightarrow \text{MgAl}_2\text{O}_4$). Esta región está caracterizada por una matriz completamente reaccionada, la cual retiene la textura y composición de los agregados más gruesos de corindón (Figura III-9). Los típicos cristales tipo aguja de CA_6 rodean las partículas de alúmina que no fueron completamente atacadas; este aluminato puede formarse por reacción entre la escoria fundida y el corindón [Guha (1997); Luz, A. P. et al. (2011); Muñoz et al. (2015); Yilmaz (2006); Zhang et al. (2000)].: $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Líquido} \rightarrow \text{CA}_6$, o vía el dialuminato cálcico: $\text{CA}_2 + \text{Líquido} \rightarrow \text{CA}_6$.

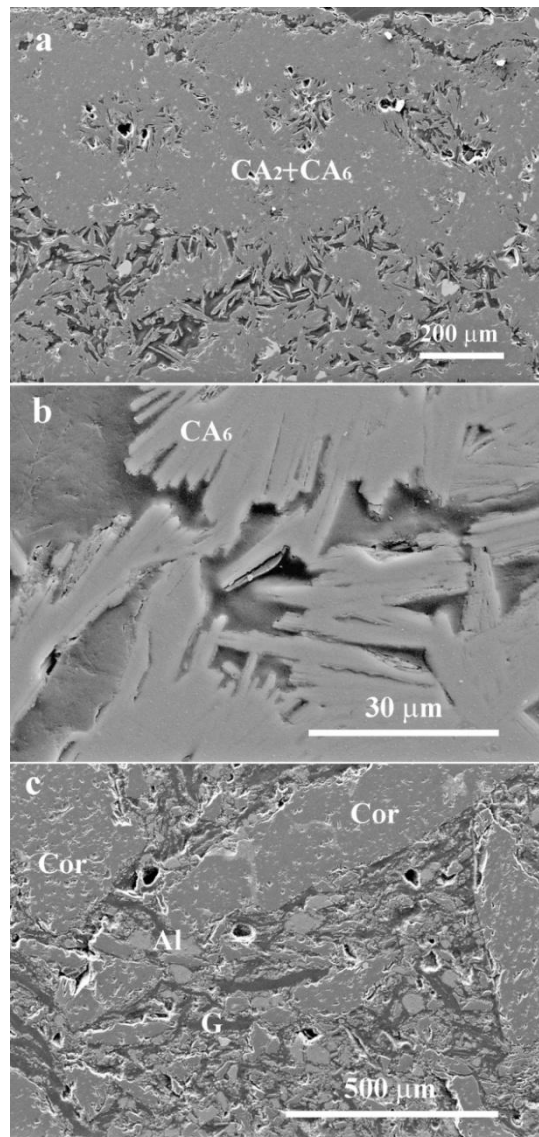


Figura III-10. Micrografías (FE-SEM) de la interfase escoria+acero/refractario AMC4: a) área altamente densificada cerca de la interfase (CA_6 ; CA_2); b) detalle de los cristales del hexaluminato cálcico; c) microestructura típica del refractario AMC4 no atacado. (Cor=corindón; G=grafito; Al=aluminio)

El hecho de que algunos agregados de alúmina más gruesos mantengan su integridad puede asociarse a la formación de la capa de CA_6 (corrosión indirecta), que se interpone entre las partículas y la escoria líquida [Lee y Zhang (1999)]. Posteriormente, la corrosión pasa a ser controlada por el transporte de los componentes de la escoria a través de la capa sólida; se esperaría que este cambio produjera una desaceleración de la corrosión.

El aluminato CA_2 identificado en la zona de reacción no es una fase estable a 1700°C de acuerdo a la simulación termodinámica tal como fue llevada a cabo (Figura III-6). Sin embargo, los mecanismos de corrosión también pueden ser discutidos en términos de los diagramas de equilibrio de fases involucrados, con el objetivo de explicar cómo el dialuminato cálcico aparece en la microestructura del ladrillo *post-mortem*. El refractario AMC4 pertenece al sistema cuaternario Al_2O_3 - MgO - SiO_2 - C , y cuando reacciona con la escoria, deberían considerarse otros componentes como CaO y FeO , transformándose en un diagrama de 6 componentes. Sin embargo, teniendo en cuenta los principales compuestos que integran el sistema completo, la reacción entre el refractario y la escoria puede estudiarse en términos del diagrama de fases condensadas Al_2O_3 - MgO - CaO . En la Figura III-11 se presenta la sección isotermal a 1650°C , una temperatura algo menor a la máxima alcanzada durante el proceso siderúrgico.

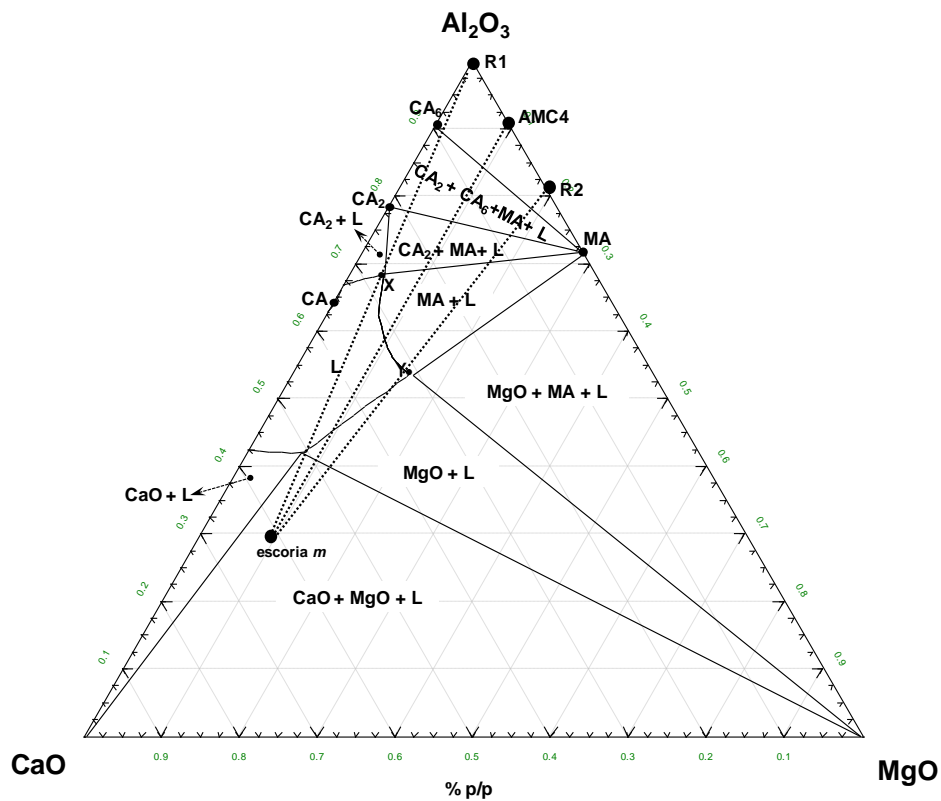


Figura III-11. Sección isotermal a 1650°C del sistema ternario Al_2O_3 - MgO - CaO .

Durante el proceso de corrosión, la escoria penetra al refractario a través de los poros y bordes de grano, y el fundido cercano a la cara caliente disuelve al refractario y cambia gradualmente su composición, moviéndose desde el punto correspondiente a

la composición (simplificada) de la escoria m hacia la composición (simplificada) de AMC4 en la Figura III-11. Esto produce la disolución parcial de partículas de alúmina (Al_2O_3), magnesia (MgO) and espinela (MgAl_2O_4) del refractario, y la precipitación de cristales de MA, CA_2 y CA_6 en la interfase refractario/escoria (como fue realmente observado en el análisis microestructural, Figura II-8 a Figura II-10). Considerando estos resultados, la formación de los cristales CA_2 podría haberse producido durante la etapa de enfriamiento.

Consideremos ahora la heterogeneidad del refractario, lo cual causa variaciones locales en la composición del sistema. Los puntos R1 y R2 en la Figura III-11 representan zonas de AMC4 con diferentes contenidos de MgO , tales como un agregado de alúmina y una región de la matriz con pequeñas partículas de alúmina y magnesia, respectivamente. Considerando las líneas de conexión entre la escoria y las respectivas composiciones del refractario, los pasos de reacción pasan inicialmente a través de los campos de cristalización primaria de CA_2 (para R1) ó MA (para R2). Los mayores contenidos de magnesio conducen a que el punto de intersección con la línea de líquido ocurra por debajo del campo del dialuminato cálcico (ver Figura III-11). En consecuencia, comienzan a precipitar cristales de CA_2 ó MA en los puntos de intersección X e Y, respectivamente (ver Figura III-8a). Después de la formación de los sólidos primarios, tiene lugar la cristalización de las fases secundarias (MA ó CA_2). Finalmente ocurre la formación de CA_6 . Este aspecto del contacto escoria-AMC4 no puede manifestarse en los resultados de la simulación termodinámica tal como fue llevada a cabo, en la medida que considera las composiciones químicas globales de la escoria y el refractario.

La formación de las fases CA_2 y CA_6 conduce a que el porcentaje de CaO en el líquido disminuya gradualmente, incrementándose su viscosidad. En este punto, el proceso de corrosión hacia el interior del refractario es causado por un fundido menos concentrado en CaO y por ende, menos agresivo. Este líquido se satura rápidamente en alúmina, resultando así en la formación de CA_6 y espinela MA. Las fases presentes en la interfase con la escoria (MAss+líquido; líquido+ CA_2 +MA; CA_6 +MA+A) son aquéllas predichas por el diagrama de equilibrio propuesto en la región rica en Al_2O_3 (Figura III-11).

De la simulación termodinámica, así como del análisis expuesto en los párrafos anteriores, resulta que la espinela MA es de las primeras fases sólidas estables que se forman a 1700°C ; además, este sólido es en realidad una solución sólida que contiene

iones Al^{+3} en exceso y pequeñas cantidades de hierro ($\text{Fe}^{+2/+3}$). La espinela MA también se identificó por FE-SEM/EED en la zona de corrosión extendida, con diversos iones en solución sólida (Mn^{+2} , Fe^{+2} , Ti^{+4} , Al^{+3}). Como es conocido, la estructura cristalina cúbica de la espinela aloja cationes en su interior [Lee y Zhang (1999)], y así favorece el incremento de la viscosidad de los fundidos en el caso de la captación del hierro. Si bien no fue posible confirmar el origen de la espinela identificada por FE-SEM, ya que la misma podría ser formada por reacción de los propios componentes del refractario (Figura III-6), es más probable que corresponda a partículas cristalizadas por la saturación de la escoria en MgO (espinela primaria o secundaria, Figura III-11). La espinela formada por reacción de los componentes del ladrillo por encima de los 1000°C suele ser fina y por ende, fácilmente disuelta por la escoria [Muñoz et al. (2017)].

A diferencia de los agregados de corindón, que fueron identificados en la zona de reacción, parcialmente atacados (Figura III-9), no se observaron partículas de MgO en esta condición, en sintonía con lo que predice la simulación termodinámica, ya que esta no es una fase de equilibrio. De acuerdo a estos datos, la periclasa habría sido fuertemente corroída por la escoria, provocando su disolución completa.

Por su parte, el CA identificado en la zona de reacción no es una fase estable a 1700°C de acuerdo a la simulación termodinámica (Figura III-6), tal como se llevó a cabo, ni tampoco sobre la base del análisis del diagrama de la Figura III-11. Por un lado, es posible que esta fase se haya formado durante el enfriamiento, en alguna región donde estuviera concentrada la escoria, en lugares más alejados de la zona de reacción, teniendo en cuenta que CA es un sólido de equilibrio a menores temperaturas para la composición de la escoria (Tabla III-3). Además, un aspecto que no puede ser desestimado, es que la simulación considera que todo el refractario está siendo disuelto, cuando en realidad lo primero o lo que más fácilmente va a disolverse es la matriz, y los agregados gruesos sólo van a reaccionar parcialmente, como lo demuestran las partículas de alúmina atacadas y dispersas en la zona de reacción (Figura III-9). Finalmente, la restricción de la movilidad de las especies (factor cinético) seguramente jugó un rol importante en las características de la microestructura final de la interfase.

Teniendo en cuenta que se observó infiltración de acero en la cara caliente del ladrillo *post-mortem*, también se simuló el contacto del material refractario AMC4 con el acero fundido (sin agregado de O_2 adicional, y con el contenido promedio de C en el acero).

Como resultado, sólo se produjeron reacciones entre los componentes del propio refractario y la transformación metalúrgica del hierro para formar cementita. Se concluye que la contribución al desgaste del material por el acero es llevado a cabo por otros mecanismos, diferentes al ataque químico, tales como efectos físicos y/o mecánicos.

El acero fundido puede ocasionar daño en el ladrillo refractario a través de su contribución a la formación de grietas, como las observadas macroscópicamente en la zona de corrosión extendida (Figura III-5). Como ya fue mencionado, la cuchara se pre-calienta a una temperatura entre 1100°C y 1300°C antes de recibir el acero. A esta temperatura y en aire, se llevan a cabo transformaciones en el material que tienen como consecuencia un aumento importante de la porosidad, como se observa en la Figura III-10 (también presentada en la sección II)2. 1. 8)), para muestras de AMC4 tratadas térmicamente a diferentes temperaturas (3 y 5 ciclos) en ensayos de CLP. En la Figura III-10 se muestra la distribución de poros < 10 µm para el último ciclo a cada temperatura (3 ó 5).

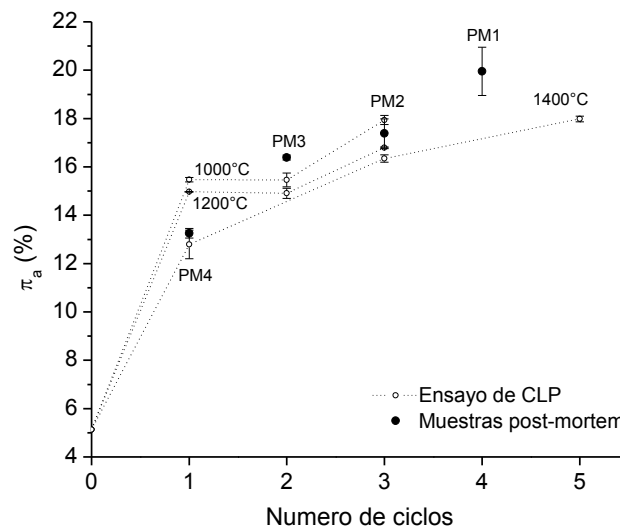


Figura III-12. Variación de la porosidad aparente (π_a) durante ensayos de CLP de AMC4 y en las probetas *post-mortem*.

Tabla III-6. Distribución de tamaño de poro (D) en probetas testeadas en ensayos de CLP (poros < 10 μm).

Muestra	Porcentaje en volumen (% v/v)		
	10 μm < D < 5 μm	5 μm < D < 1 μm	D < 1 μm
Original	0	65,9	34,1
1000°C⁽¹⁾	0	77,5	22,5
1200°C⁽¹⁾	77,3	20,5	2,2
1400°C⁽²⁾	89,2	6,8	4

⁽¹⁾3 ciclos

⁽²⁾5 ciclos

El mayor cambio en la porosidad se da luego del primer ciclo de calentamiento, alcanzando valores similares entre 1000 y 1400°C (en esta última condición se evidencia la incidencia del sinterizado de las partículas más finas). Este comportamiento también se observó en servicio, tal como se observa en la variación de la porosidad aparente de las muestras *post-mortem*, cuyos valores son reportados en la Tabla III-5 y graficados para su comparación en la Figura III-12 (previamente corregidas por la diferencia en los fluidos usados en cada una de las determinaciones, alcohol ó kerosene). De acuerdo a estos datos, la porosidad del ladrillo AMC4 habría sufrido el mayor aumento durante el primer pre-calentamiento, en función de la distancia a la cara caliente, luego de lo cual probablemente disminuyó la velocidad de cambio en el volumen de poros abiertos.

Los datos de la Figura III-12 muestran que el aumento en la porosidad aparente (de las muestras testeadas en ensayos de CLP) fue acompañado por la unión de los poros más pequeños para generar otros de mayor tamaño, lo cual deriva en un desplazamiento de la distribución de tamaño de poro hacia valores más grandes; esto también se manifestó en la distribución completa (que no se muestra), que incluye poros > 10 μm . Se espera que este mismo proceso haya ocurrido en el ladrillo AMC4 en servicio, junto con la reducción de la porosidad cerrada que se registró a mayor cercanía a la cara caliente (Tabla III-5), producto de la apertura de este tipo de poros. Todos estos cambios en la porosidad (incremento del volumen y tamaño de poros, y apertura de poros cerrados) se asocian principalmente con la eliminación de los volátiles de la resina durante las primeras etapas de la pirólisis (que ocurrirían en el

primer calentamiento de la cuchara, cerca de $\sim 300^{\circ}\text{C}$), y a la volatilización de diversas especies, más que a la oxidación del carbono, de acuerdo a lo discutido previamente.

Junto con los cambios en la porosidad se produce una disminución en la capacidad de soportar carga mecánica de este tipo de ladrillos [Muñoz et al. (2017)]. Por lo tanto, cuando el ladrillo recibe por primera vez el chorro de acero, el líquido puede penetrarlo por los poros y fisuras ya presentes, e incluso producir nuevas que llevan al desprendimiento de fragmentos del refractario (erosión). Esta es la condición más crítica de los ladrillos del piso de la cuchara: el impacto del acero, el cambio repentino de la temperatura (choque térmico) y la erosión. Además, a lo largo del ciclo de la cuchara, las gotas de acero, al igual que todo el sistema, sufren cambios de temperatura que pueden provocar expansión y contracción diferencial. Comparado con los coeficientes de dilatación térmica de los componentes mayoritarios del refractario AMC4 luego de las primeras coladas en las que ocurrieron las principales transformaciones a lo largo del ladrillo (en su mayoría irreversibles), el del acero es algo mayor: $\sim 11 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ respecto a $7,4 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ de la alúmina, $8,8 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ de la espinela y $7,8 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ del grafito policristalino. Por esta razón, los ciclos de expansión-contracción durante el servicio favorecerán la formación de grietas, y de esta forma, una mayor infiltración de acero o escoria hacia el final de la campaña de la cuchara.

Otro proceso relacionado con la formación de grietas en el propio refractario, independiente de la infiltración del acero, es la formación de espinela [Baudín (2001); Baudín et al. (2004); Kamiide et al. (2001); Kiyota, Y. (2007); Watanabe et al. (1990); Williams y Hagni (1997)]. Ya en presencia de escoria, la formación de cristales aciculares de CA_6 con propiedades de expansión anisotrópicas, morfología favorecida cuando la cristalización ocurre asistida por un fundido [Zhang et al. (2000)], también es una posible fuente de formación de grietas [Braulio et al. (2012); Guha (1997)].

La distribución de tamaño de poro que se muestra en la Tabla III-6 corresponde a aquéllos que juegan el rol protagónico en la penetración de fundidos. El aumento en el diámetro de poro medio por efecto de la temperatura favorecería la penetración de la escoria, de acuerdo a la siguiente ecuación [Lee y Zhang (1999)]:

$$dl/dt = r^2 \Delta P / (8\eta l) \quad (\text{III-9})$$

donde dl/dt es la velocidad de penetración a través del poro (considerado como un capilar), l es la profundidad de penetración, r es el radio del poro, ΔP es la succión

capilar (mayor a menor tamaño de poro) y η es la viscosidad de la escoria. La cara caliente, a mayor temperatura, es la más propensa a ser infiltrada; hacia el interior del ladrillo, esta tendencia disminuiría al reducirse la temperatura y el tamaño de poro.

Mecanismo de desgaste en servicio del ladrillo AMC4

El ladrillo AMC4 ubicado en la zona de impacto del piso de la cuchara siderúrgica sufrió un importante daño a lo largo de su campaña, hasta perder más de la mitad de su volumen inicial. De acuerdo al análisis de los resultados obtenidos, se propone el siguiente mecanismo de degradación en servicio:

1) Eliminación de volátiles, incremento de porosidad y decarburación

- En el pre-calentamiento anterior al primer ciclo de la cuchara, el revestimiento refractario estuvo en contacto directo con el aire atmosférico a una temperatura entre 800-1300°C, aproximadamente. En esta etapa, comienzan a ocurrir cambios importantes en toda la estructura del ladrillo, en especial la pirólisis de la resina (iniciada a ~300°C), que lleva a un aumento de su porosidad abierta y el tamaño de poros, más pronunciado en las zonas de mayor temperaturas (mayor cercanía a la cara de trabajo). Como resultado, las capas más superficiales del ladrillo se habrán debilitado mecánicamente.
- Durante la espera, ocurren otras transformaciones químicas y mineralógicas en el interior del ladrillo, en especial involucrando al Al, el Si y la MgO; algunas de ellas contribuyen a mejorar las propiedades mecánicas del ladrillo [Muñoz y Tomba Martínez (2015)], aunque también pueden contribuir a incrementar la porosidad [Muñoz y Martínez (2016)]. A la máxima temperatura de pre-calentamiento, recién comenzarían a tener lugar el efecto positivo de la presencia de Si.

2) Infiltración del acero fundido y debilitamiento mecánico

- El ladrillo recibe por primera vez el chorro de acero fundido a una temperatura cercana a 1700°C; en este proceso, el refractario sufre una sollicitación termomecánica importante por impacto, choque térmico y erosión. Como consecuencia, se pierde material de las capas más superficiales y debilitadas. En esta condición el acero líquido penetra al ladrillo por la porosidad abierta y puede abrir nuevas grietas, depositándose en el interior de la región superficial, donde los ciclos de calentamiento-enfriamiento pueden favorecer el daño producido por el metal infiltrado.

3) *Infiltración de la escoria fundida y formación de capas de reacción*

- La escoria líquida que flota sobre el acero entra en contacto con el ladrillo al final del ciclo de la cuchara de acería, cuando el acero es colado al repartidor. Hay evidencias de que la escoria penetra al refractario AMC4 y ataca a la matriz, más susceptible a la corrosión, e incluso a las partículas más gruesas, disolviéndolas parcial (como el caso del corindón) o completamente (periclasa y partículas más finas de alúmina).
- Durante el proceso de corrosión, la escoria líquida (rica en CaO y Al_2O_3) reacciona con los componentes mayoritarios del refractario (Al, Mg) causando la formación de varias capas de reacción: a) una capa gruesa y discontinua formada por pequeñas cantidades de partículas de espinela $[(\text{Mg,Fe,Mn})(\text{Al,Cr})_2\text{O}_4]$ + acero + líquido en la interfase escoria/refractario, b) una zona densa formada por CA_2 + MA + acero + líquido y c) una zona ancha y porosa formada por cristales de CA_6 que constituyen una estructura densa entre los agregados no reaccionados de corindón y partículas de espinela, lo cual contribuye a reducir el avance de la corrosión.
- La formación de esta capa puede constituir una barrera que efectivamente suprime la penetración masiva de la escoria dentro de la zona decarburizada del ladrillo. Este proceso puede cesar por otras causas como el incremento en viscosidad del fundido, y finalmente su solidificación. La formación del hexaluminato, que parece ocurrir masivamente, también puede causar daño mecánico en las capas más superficiales.
- La cuchara queda a la espera de una nueva carga de acero, mientras se mantiene a alta temperatura ($> 1300^\circ\text{C}$). Debido a la pérdida de material, el espesor del ladrillo va reduciéndose y también el gradiente térmico entre la cara caliente y la cara fría; de acuerdo a los resultados obtenidos, la longitud del ladrillo se redujo a un 56 % de su espesor original y la temperatura en la cara fría habría alcanzado aproximadamente 1300°C .

2. 1. 2) Ensayos de laboratorio

Caracterización de la escoria

La escoria de fondo de cuchara usada en los ensayos de corrosión de los ladrillos AMC fue previamente caracterizada [Muñoz et al. (2015), (2014); Muñoz y Tomba Martinez (2013)]. En la Tabla III-7 se resumen sus principales características, que resultan similares a las de la escoria adherida al ladrillo *post-mortem* (sección II)2. 1. 1)), en acuerdo con su origen.

Tabla III-7. Características de la escoria utilizada para los ensayos de corrosión de los materiales AMC.

Componentes (% p/p)	CaO	54,9 ± 0,6
	Al ₂ O ₃	30,8 ± 0,7
	MgO	8,2 ± 0,3
	SiO ₂	5,0 ± 0,1
	FeO	0,37 ± 0,04
	S	0,52 ± 0,01
	Cr ₂ O ₃	0,015 ± 0,002
	MnO	0,120 ± 0,002
Basicidad ⁽¹⁾		1,5
Temperatura de ablandamiento		1366 ± 5 °C
Viscosidad (Poise)	1450°C	3,25
	1600°C	1,49
Principales fases		celita (C ₃ A), mayenita (C ₁₂ A ₇), anortita (CAS ₂), CA ₂ , periclase (MgO), espinela (MA), CaO, brucita (Mg(OH) ₂)

⁽¹⁾Basicidad (en peso): CaO/(SiO₂+Al₂O₃).

Las principales fases presentes en el equilibrio para esta escoria entre 700 y 1600°C, se muestran en la Tabla III-8, y en la Tabla III-9 se reporta la composición del líquido obtenido a algunas temperaturas.

Tabla III-8. Fases en equilibrio para la composición de la escoria de fondo de cuchara.

T (°C)	Porcentajes (% p/p)						
	Líquido	C ₃ A	MgO	C ₂ S	CA	C ₃ MS ₂ ⁽¹⁾	CaO
1600	92,6	-	2,8	-	-	-	4,2
1450	89,8	-	4,6	-	-	-	5,2
1300	24,4	55,0	7,1	12,6	-	-	-
1150	-	67,6	8,1	14,4	8,7	-	-
1000	-	66,9	8,1	14,4	9,1	-	-
850	-	72,2	6,5	-	6,1	13,8	-
700	-	72,2	6,6	-	6,1	13,8	-

⁽¹⁾ Merwinita.

Tabla III-9. Composiciones de los líquidos en equilibrio

T (°C)	Componente (% p/p)					
	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	FeO	Fe ₂ O ₃	MgO
1600	33,36	5,44	54,92	0,15	0,28	5,85
1450	34,43	5,64	55,47	0,12	0,32	4,03
1300	42,26	2,53	50,65	0,11	0,52	3,94

La simulación predice la formación de los aluminatos de calcio C₃A entre 700 y 1300°C, y CA entre 700 y 1150°C; sólo el primero de ellos se identificó por DRX en esta escoria, y CA₂ en lugar de la fase estable CA (Tabla III-8). La formación de CaO ocurriría sólo a temperaturas entre 1450 y 1600°C, aunque posiblemente por limitaciones cinéticas, se detectó como sólido en esta escoria. A temperaturas inferiores, además de estar presente en los aluminatos, el Ca se encuentra como C₂S o la fase ternaria merwinita, ninguna de las cuales fue identificada (Tabla III-8); en su lugar parece haberse formado la fase ternaria anortita. En todo el rango de temperatura se obtuvo MgO como fase estable, que en la escoria se encuentra como el producto de su hidratación con la humedad ambiental, brucita [Moliné et al. (2018)]. La escasa cantidad de Fe se encuentra mayormente solubilizado en los aluminatos de

calcio según resulta de los cálculos de equilibrio. Entre 1450 y 1600°C (temperaturas correspondientes a los ensayos de corrosión) no se obtuvo en la escoria ninguna fase sólida conteniendo aluminio (Tabla III-8), por lo que el 100 % de este componente se encontraría en la fase líquida en este rango de temperatura.

Simulación termodinámica de la corrosión

En las Tablas III-10 y III-11 se reportan las fases en equilibrio en el material AMC4 para cada etapa de cálculo (EC), a 1450 y 1600°C. La composición de los líquidos obtenidos a ambas temperaturas, se informa en la Tabla III-12.

Tabla III-10. Evolución de las fases en equilibrio en el sistema escoria/AMC4 a 1450°C.

EC	Fases (% p/p)										
	Al ₂ O ₃	MgAl ₂ O ₄	Al ₄ C ₃	C	CA	CA ₂ ⁽¹⁾	CA ₆	líq.	FeSi	SiC	Melilita ⁽²⁾
0 ⁽³⁾	60,1	34,2	4,2	0,9	-	-	-	-	-	0,5	-
1	-	24,0	-	0,7	51,0	-	-	20,9	1,2	1,2	1,0
2	-	26,7	1,5	0,7	-	41,6	27,8	-	~ 0	1,6	-

⁽¹⁾Con Fe en solución sólida.

⁽²⁾Solución sólida de C₂AS y C₂MS₂.

⁽³⁾Sin contacto con la escoria; corresponde a la composición de AMC4 calculada sin oxígeno adicional.

Tabla III-11. Evolución de las fases en equilibrio en el sistema escoria/AMC4 a 1600°C.

EC	Fases (% p/p)								
	Al ₂ O ₃	MgAl ₂ O ₄	Al ₄ C ₃	C	CA ₂ ⁽¹⁾	CA ₆ ⁽¹⁾	líq.	FeSi	SiC
0 ⁽²⁾	49,3	45,0	4,2	0,9	-	-	-	-	-
1	-	8,7	-	0,7	-	-	88,1	1,2	1,2
2	-	17,5	0,7	0,3	46,4	-	34,2	2,2E-04	0,9
3	-	29,5	2,1	0,5	56,4	11,2	-	-	0,3

⁽¹⁾Con Fe en solución sólida.

⁽²⁾Sin contacto con la escoria; corresponde a la composición de AMC4 calculada sin oxígeno adicional..

Tabla III-12. Composición y viscosidad de los líquidos en equilibrio en el sistema escoria/ AMC4 a 1450°C y 1600°C.

T	EC	Componentes (% p/p)						η (Poise)
		Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	FeO	Fe ₂ O ₃	MgO	
1450°C	1	51,6	6,0	38,4	1,2E-04	1,2E-07	4,0	9,92
1600°C	1	62,4	1,7	30,1	3,4E-04	3,8E-07	5,8	4,26
	2	68,6	1,4E-02	27,0	4,0E-05	1,4E-08	4,4	4,40

A 1450°C se requirieron 2 etapas de cálculo para alcanzar un porcentaje de líquido nulo ($EC_f=2$), mientras que a 1600°C fueron necesarias 3 etapas para llegar a esa condición ($EC_f=3$), en acuerdo con el mayor grado de corrosión que se espera a mayor temperatura, producto de la mayor proporción y menor viscosidad de los líquidos como muestran los valores de la Tabla III-12, entre otros factores.

Producto del primer contacto con la escoria fundida, la simulación termodinámica predice que el corindón se disuelve completamente, a ambas temperaturas, y se forma una cantidad considerable de líquido; hasta alcanzar el cese de la corrosión, el corindón no es una fase estable en este sistema. A 1450°C, su proporción para $EC=1$ se mantiene bastante por debajo de la fracción de fase sólida, pero a 1600°C la cantidad de líquido se eleva considerablemente, alcanzando ~ 80 % p/p. Por su parte, la espinela sólo sufre disolución parcial en $EC=1$, más pronunciada a 1600°C, para luego aumentar su grado de estabilidad (mayor proporción de espinela sólida) a medida que la escoria penetra al refractario (mayores EC).

El aumento en la concentración de alúmina en el fundido produce la formación de CA a 1450°C y de CA₂ a 1600°C (donde hay más alúmina por el ataque a la espinela MA), según:



En una etapa posterior, al seguir incrementándose la proporción de Al_2O_3 en el fundido, el monoaluminato incorpora más alúmina para transformarse en CA_2 , el cual también reacciona parcialmente para formar CA_6 , de acuerdo a las siguientes reacciones:



La formación de estos aluminatos producto del ataque de escorias C-A-M-S a partículas de alúmina es un proceso ampliamente reconocido. La presencia de fases sólidas que van cristalizando a medida que el fundido penetra y reacciona con los componentes del refractario, indica la ocurrencia de un mecanismo de corrosión indirecta. Sin embargo, la simulación termodinámica predice que, en el caso de las partículas de corindón, éstas se habrían transformado completamente en espinela y aluminatos de calcio.

De acuerdo a la evolución del sistema escoria/AMC4, el grafito original persistiría como tal, y además habría reaccionado con los antioxidantes (Al y Si) para formar carburos.

Los datos brindados por la simulación termodinámica del sistema escoria-AMC1 fueron previamente reportados y discutidos [Muñoz et al. (2017)]. En la Tabla III-13 se resumen los principales datos obtenidos en esta simulación.

Tabla III-13. Resumen de los resultados de la simulación termodinámica del sistema escoria/AMC1 a 1450 y 1600°C.

Resultados	Temperatura	
	1450°C	1600°C
EC_f	2	3
Líquido _{EC=1} (% p/p)	3,2	90,3
Viscosidad líquido _{EC=1} (Poise)	9,91	4,36
Principales fases sólidas	Al_2O_3 , MA, CA y CA_6	MA, CA_2 y CA_6

Los resultados de los cálculos de equilibrio para el contacto escoria/AMC4 son muy similares a los de AMC1, producto de la similitud en sus composiciones químicas. Los dos materiales requieren la misma cantidad de EC para que la cantidad de líquido caiga a 0 % p/p, y se detenga el ataque de la escoria, tanto a 1450°C como a 1600°C. Además, en los dos sistemas escoria/refractario cristalizan las mismas fases sólidas producto de la interacción, con diferencias de proporción.

A 1450°C, una de las diferencias más importantes entre ambos refractarios, es que la cantidad de líquido presente es casi 7 veces más elevada en el sistema escoria/AMC4, aunque tiene la misma composición (y viscosidad, en consecuencia) que el presente en AMC1. Esta diferencia podría indicar un mejor desempeño de AMC1 frente al ataque de la escoria evaluada, a esta temperatura. Otro aspecto distintivo, es que el corindón es una fase de equilibrio en el sistema escoria/AMC1, mientras que en AMC4 toda la alúmina presente se transforma ya sea en aluminatos o en espinela, como fue previamente mencionado. Este hecho podría indicar que la escoria se satura más tempranamente en AMC1, reduciendo su incompatibilidad y por ende, su agresividad [Luz, A. P. et al. (2011)]. Por otra parte, la espinela presente en AMC1 no se disuelve prácticamente en la primera EC, contrariamente a lo que ocurre en AMC4, aunque de forma parcial. Estos dos últimos aspectos diferenciales entre AMC4 y AMC1 sugerirían un mejor desempeño de éste último frente a la corrosión.

A 1600°C, las diferencias entre AMC4 y AMC1 se atenúan. Las fases sólidas son idénticas, y el patrón de disolución de componentes del refractario es el mismo. El corindón se disuelve en los dos materiales por igual, y no está presente como fase de equilibrio en ninguna de las EC. para ninguno de los dos materiales. A diferencia de lo que pasa a 1450°C, ahora la cantidad de líquido en la primera etapa es algo mayor en AMC1, pero esto se invierte en la segunda etapa. Los líquidos formados son muy similares en su composición, pero no idénticos, como a 1450°C; en consonancia, son algo más viscosos que los obtenidos en la simulación de AMC4. A 1600°C, los aspectos de la interacción que a menor temperatura podrían anticipar un mejor desempeño de AMC1, ya no se manifiestan.

A las dos temperaturas simuladas, en ambos materiales se predice la formación de FeSi y SiC, aunque su proporción es siempre mayor en AMC4 debido al Si presente como antioxidante en este refractario.

Ensayos estáticos

Los resultados de los ensayos estáticos del material AMC1 llevados a cabo a 1450 y 1600°C fueron previamente discutidos y reportados [Muñoz et al. (2015), (2017)], y un resumen de éstos se presenta en la Tabla III-14. A las dos temperaturas, la matriz de AMC1 resultó fuertemente atacada, y sólo fue posible identificar las fases sólidas formadas en la región de los agregados. A 1450°C, los aluminatos cálcicos CA_2 y CA_6 , así como la espinela MA cristalizaron en capas; por el contrario, a 1600°C, estos sólidos no formaron capas sino que se los encontró mezclados entre sí. A esta temperatura, los aluminatos cálcicos CA_2 y CA no se detectaron en la vecindad más próxima a los agregados AE, sino en zonas más alejadas. Además de las fases indicadas en la Tabla III-14, se identificaron sólidos binarios y ternarios conteniendo SiO_2 a las dos temperaturas de ensayo.

Tabla III-14. Resumen de los datos obtenidos de los ensayos estáticos de AMC1 a 1450 y 1600°C (AT: alúmina tabular; AE: alúmina electrofundida marrón).

Resultados		Temperatura	
		1450°C	1600°C
Desgaste		5 %	6 %
Fases alrededor de agregados de :	AT	CA_2 , CA, MA	CA_2 , CA, MA
	AE		CA_6 , MA, (CA_2 , CA)

A modo de ejemplo, en la Figura III-13 se muestra la imagen del crisol de AMC4 ensayado en forma estática a 1450°C, que presentó similares características al tratado a mayor temperatura. En ambos se observó la decarburización externa y escoria remante.

En la Figura III-14 se muestran las imágenes del corte transversal de los crisoles luego del ensayo de corrosión estático, junto con los valores de desgaste. Se observa que la decarburización fue sólo en la zona exterior del crisol, en contacto con el aire durante el ensayo, y se confirma en ambos casos la presencia de escoria residual en el interior del crisol. La oxidación externa no parece modificarse significativamente con la temperatura del ensayo, producto de la buena resistencia que se prevé en este

material por la acción combinada del Al y el Si. En la parte interior del crisol, el material mantiene integridad y el color oscuro, otorgado por el carbono que aún persiste.



Figura III-13. Crisol de AMC4 después del ensayo de corrosión a 1450°C.

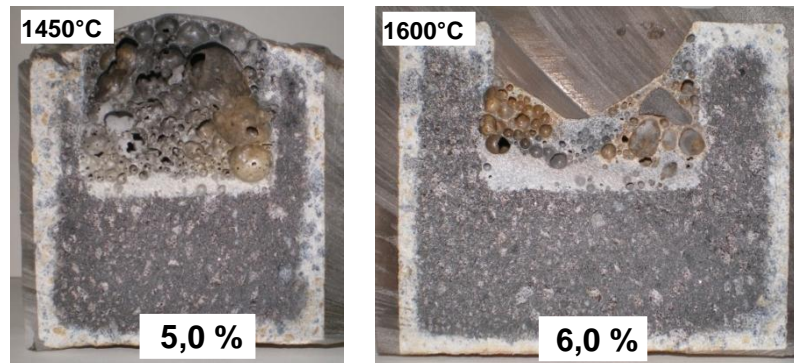


Figura III-14. Corte transversal de los crisoles de AMC4 luego de los ensayos de corrosión a 1450 y 1600°C, y porcentaje de desgaste.

Al aumentar la temperatura, el desgaste de AMC4 fue mayor, tal como predice la simulación termodinámica en términos del valor de EC_f . Además, la dependencia del grado de penetración con la viscosidad del fundido (ecuación (III-9)), también explica el mayor desgaste, debido al valor calculado para los líquidos presentes en el equilibrio, que resultó bastante más bajo a 1600°C que a 1450°C (Tabla III-12). Por otra parte, los cálculos termodinámicos indican que la cantidad de líquido se incrementó significativamente al primer contacto con la escoria, a partir de lo cual se espera un mayor grado de penetración y ataque al refractario. De todos modos, el desgaste determinado experimentalmente tuvo una variación menor entre las dos temperaturas ensayadas (~20 %) que el que se esperaría teniendo en cuenta las

variaciones observadas en los aspectos mencionados, en los que la simulación termodinámica da una idea del grado de corrosión (> 50 %).

A las dos temperaturas de ensayo se observan burbujas en la zona de la escoria remante, que pueden formarse en la escoria, una vez que se produce su ablandamiento, debido a la generación de gases por diversos mecanismos. Entre los procesos que generan evolución gaseosa en AMC4 a medida que aumenta la temperatura, se encuentran: pirólisis de la resina, oxidación del carbono (grafito y 'glassy-carbon'), formación de espinela (por ciertos mecanismos) y reducción carbotermal de la periclase, entre los más importantes. De éstos, los que conducirían a la formación de burbujas son aquéllos que ocurren cuando la escoria está líquida, es decir, a una temperatura superior a 1350°C. Se ha reportado en materiales similares (MgO-C), que el desprendimiento de burbujas genera una agitación en la interfase refractario/escoria que acelera el proceso de corrosión [Li et al. (2000); Sanayama y Kawahara (2005)].

Por otra parte, el valor de desgaste obtenido para los materiales AMC4 y AMC1 resultó similar a las dos temperaturas de ensayo; este hecho está de acuerdo con la resistencia a la corrosión de los materiales anticipada considerando que la cantidad de etapas de cálculo requeridas para alcanzar la condición de líquido cero (EC_f) es un indicador del desgaste (y/o la penetración de la escoria). En la sección transversal de los crisoles se observó la formación de burbujas, y mayor decarburización en la zona periférica para AMC1, especialmente a 1600°C, en concordancia con la mayor resistencia a la oxidación de AMC4 (sección II)2. 1. 9)).

En la Figura III-15 se muestran las imágenes obtenidas por MEB de la interfase escoria/AMC4 a las dos temperaturas ensayadas. Se observa el ataque de los agregados, la degradación de la matriz y la infiltración del fundido dentro de las partículas; en el material ensayado a 1600°C se observó un mayor grado de deterioro. La infiltración se puede observar claramente en los bordes de grano de los agregados, y fue mayor en el material tratado a 1600°C debido a la menor viscosidad del fundido a esta temperatura, tal como predice la simulación. Del lado de la escoria, las diferentes tonalidades indican la presencia de fases segregadas por regiones; esto es más marcado en la zona de reacción a 1450°C. Si bien a 1600°C también se observa la formación de diferentes fases sólidas, hay más homogeneidad en la distribución de las mismas, lo cual se atribuye a la mayor movilidad de las especies en esta condición.

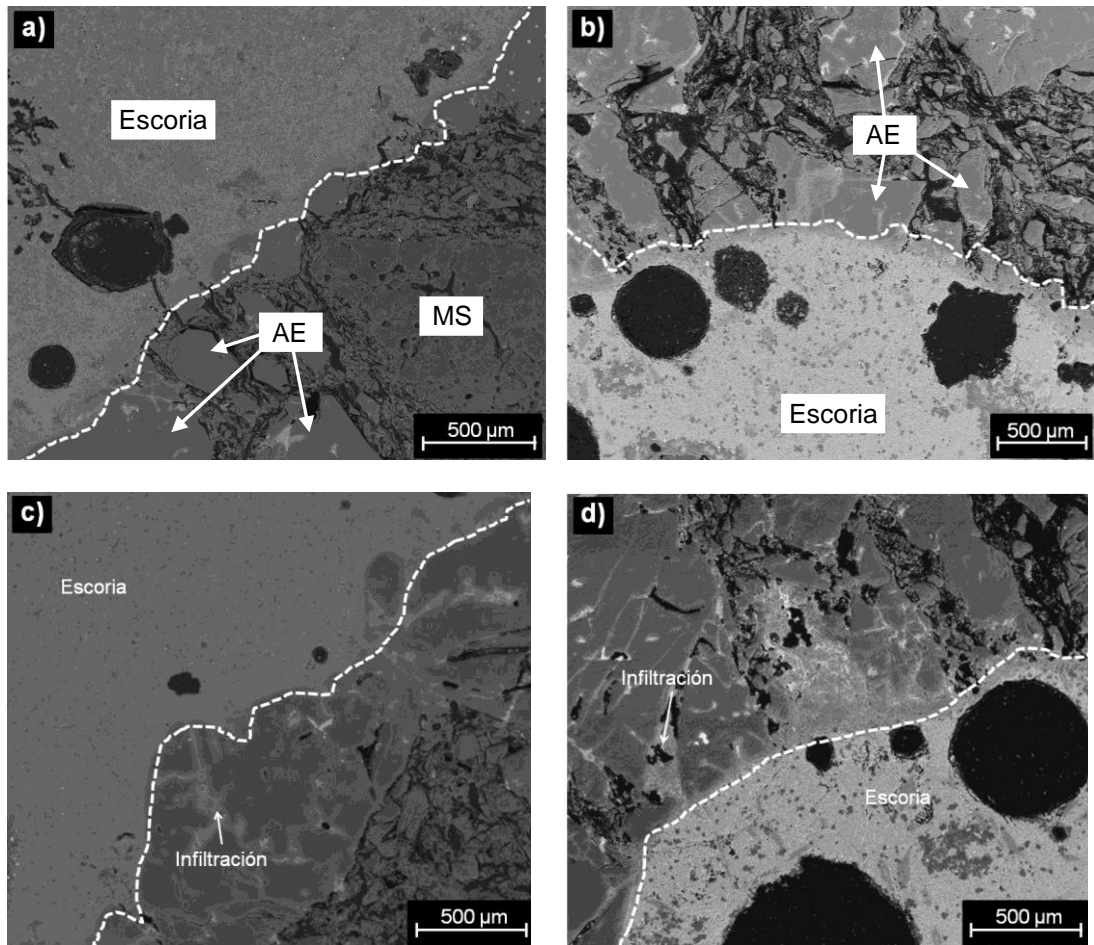


Figura III-15. Imágenes de MEB de la interfase escoria/AMC4 luego de los ensayos de corrosión estática a 1450 (a y c) y 1600°C (b y d).

(AE: alúmina electrofundida marrón; MS: magnesita sinterizada)

En la interfase con la escoria se identificaron partículas gruesas de las materias primas que forman al refractario AMC4, parcialmente atacadas, en las dos condiciones térmicas evaluadas. Se detectaron agregados de alúmina electrofundida marrón (AE) y periclase (MS), sin que haya sido posible identificar partículas de alúmina tabular en esta región ni a 1450 ni a 1600°C. Esto indicaría que este tipo de partículas fue completamente atacada por la escoria, posiblemente por la elevada porosidad y baja calidad manifestada por el aspecto que se observó en esta materia prima en el análisis microscópico durante la etapa de caracterización del ladrillo original (sección II)2. 1. 2)). De hecho, se ha establecido que el efecto de la porosidad de las partículas de alúmina de diferentes calidades, parece ser más determinante sobre la resistencia a la

corrosión frente a escorias básicas con alto contenido de Al_2O_3 , que el contenido de alúmina en la propia partícula [Matsumoto et al. (2011)].

Si bien se identificaron algunas escamas de grafito en la zona de la interfaz con la escoria, parte de este componente fue removido de las capas más superficiales junto con el resto del matriz que se disolvió en el fundido. La pérdida del grafito y el carbono residual presentes en la matriz no se produce por disolución, sino por procesos oxidativos. La oxidación del carbono en los ladrillos óxido-C se puede llevar a cabo por varias vías, como ya ha sido extensamente discutido, y previamente mencionado (sección I. 1)): a) reacción con la atmósfera oxidante (generalmente por el oxígeno del aire, reacción (I-1), b) reducción carbotermal de la MgO (oxidación intrínseca), reacción (I-2), y c) reacción con algunos componentes de la escoria (oxidación extrínseca (I-3). De todos modos, se considera que el grado en que pudieron ocurrir estos procesos estuvo restringido por las razones que se enumeran a continuación.

En el caso de la oxidación directa, va a tener lugar siempre que haya contacto con la atmósfera exterior (aire); la región en contacto directo fue la superficie externa del crisol, y en esta zona se manifestó la decarburización, como ya fue señalado. Sin embargo, en las caras internas del orificio donde se colocó la escoria, esta reacción estuvo limitada por el acceso al oxígeno, que se restringiría al que quedó atrapado entre las partículas de la escoria, y al que pueda estar difundiendo por dentro del material desde la periferia. En consecuencia, si bien no se descarta que la oxidación directa pueda haber sido una vía para la pérdida de carbono en la interfase con la escoria, se considera que su contribución fue limitada debido a la barrera que estableció la escoria entre el material y el aire.

En segundo lugar, la muy baja concentración de los óxidos reactivos ($\text{Fe}^{+2/+3}$, Mn^{+2} , Cr^{+3}) en la escoria, lleva a concluir que la proporción de carbono que se podría perder por decarburización extrínseca no es masiva. Esta reacción conduce a la formación de metales como Fe, Cr o Mn, que se depositan en forma de gotas en la zona de reacción [Li et al. (2012b); Zhang y Lee (2001)]; su presencia en la interfase podría ser un indicio de la ocurrencia de este proceso.

Finalmente, la reducción carbotermal de las partículas de MgO va a estar restringida debido a la baja proporción de magnesio en la formulación de AMC4. Este proceso, que en principio tiene lugar en todo el volumen del crisol, conduce a la formación de Mg(g) y CO(g) y se favorece al reducirse la presión parcial de oxígeno. Por este motivo, sería factible que ocurra en aquellas regiones más internas del crisol y también

las más cercanas a la cara interna del orificio, donde la escoria bloquea el contacto directo con el aire. Por otra parte, el magnesio gaseoso puede volver a oxidarse por migración a zonas donde la presión de O_2 sea mayor, depositándose MgO sólido, tal como ha sido previamente mencionado (sección II)2. 1. 9)). De tener lugar la re-oxidación, podría favorecer el bloqueo de los canales de acceso (tanto de gases oxidantes como de fundidos) al material.

En la Figura III-16 se muestran imágenes de la zona de la interfase escoria/AMC4 a las dos temperaturas de ensayo, en las que se indican algunas de las fases identificadas en el análisis por MEB/EED.

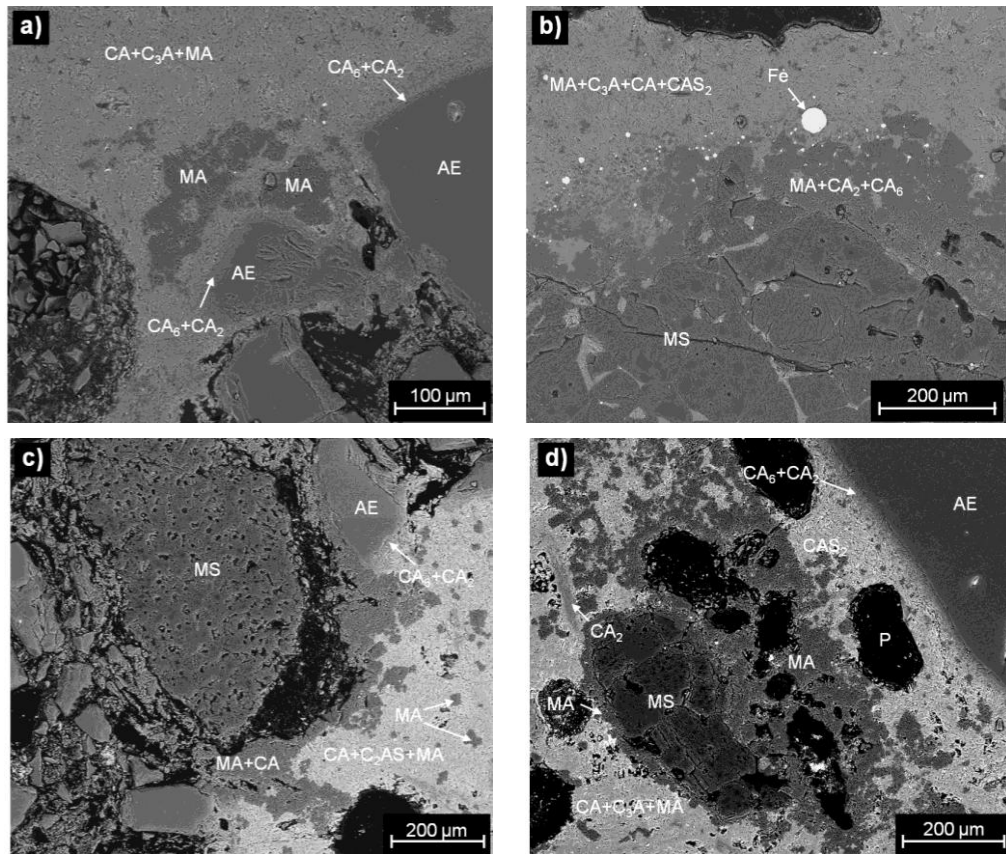


Figura III-16. Identificación de fases en la zona de reacción de AMC4 a 1450°C (a y b) y a 1600°C (c y d).

(MS: magnesia sinterizada; AE: alúmina electrofundida marrón; P: poro)

En la periferia de los agregados de AE se observó la presencia de capas delgadas, poco definidas, donde la composición determinada por EDS correspondió a CA_6 y CA_2 , aproximadamente en esa secuencia, tal como ha sido reportado en sistemas similares

y en agregados de alúmina en contacto con escorias de composición similar ([Zhang et al. (2000)]. El espesor de las capas de CA_6 y CA_2 en los ensayos a 1450 y 1600°C se estimó aproximadamente en 20 y 10 μm , respectivamente (Figura III-17).

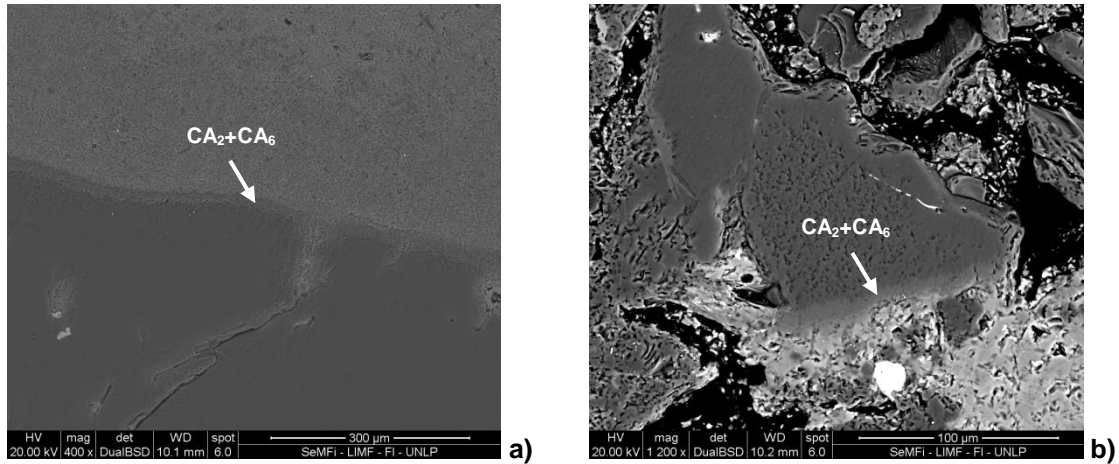


Figura III-17. Capas de aluminatos cálcicos en agregados de alúmina electrofundida marrón de AMC4: a) 1450°C; b) 1600°C.

La presencia de estos aluminatos indica que su velocidad de formación supera a la de disolución; considerando el tamaño de las capas como una medida de la cantidad de sólidos formados, la desigualdad entre estas velocidades fue menor cuando se incrementó la temperatura. De acuerdo a la previsión termodinámica, ambas fases son estables a 1450°C y 1600°C, y se las esperaría encontrar en la misma secuencia: CA_2 hacia la escoria (se forma primero) y CA_6 hacia el agregado (se forma en la última EC). Sin embargo, las cantidades totales en equilibrio del dialuminato y el hexaluminato de Ca cuando cesa el ataque de la escoria (EC_f) resultarían prácticamente iguales a 1450 y 1600°C; por este motivo, la diferencia de espesores estaría más relacionada con efectos locales y/o cinéticos que desalienten la cristalización a mayor temperatura. Una razón para que se dé esta situación es que la concentración local de Al_2O_3 que se requiere para la estabilidad de estas fases es elevada. Esto se favorece con una mayor disolución del corindón, por un lado, y una baja velocidad de difusión de la alúmina que se incorpora al fundido, por el otro, lo cual es más probable cuanto menor sea la temperatura.

Generalmente, tal como lo anticipa la simulación termodinámica, estos aluminatos cálcicos cristalizaron acompañados de espinela MA. Este sólido se presentó en forma

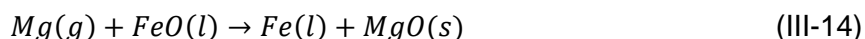
de 'clusters' aislados, sin que se alcance el contenido suficiente de MgO para que se favorezca la formación de una capa continua [Sandhage y Yurek (1988)]. Debido a la penetración de la escoria por los bordes del agregado de AE, los cuales contiene fases con Ti según se estableció en la caracterización del ladrillo AMC4 original (sección II)2. 1. 2)), se observaron zonas de cierta extensión con elevados contenidos de este elemento. La disolución del Ti en el líquido lo hace más fluido [Sarpoolaky et al. (2001)], lo cual puede favorecer aún más la infiltración y la diseminación de este elemento.

En la región de la interfase también se identificaron partículas gruesas de periclase parcialmente infiltradas y atacadas superficialmente (Figura III-16). En la periferia de estas partículas se formó gran cantidad de MgAl_2O_4 a ambas temperaturas, promovida por la alta concentración de MgAl_2O_3 en la escoria [Wang et al. (2012)]. Este hecho manifiesta la disolución indirecta de los agregados de MgO en la escoria usada en estos ensayos, lo cual puede ser una de las razones de que su disolución haya sólo parcial debido al efecto protector de esta capa [Wang et al. (2012)], a pesar de que la termodinámica indica que la periclase no es una fase de equilibrio a ninguna de las dos temperaturas evaluadas. Sin embargo, no se formó una capa coherente alrededor de estos agregados, por lo que el mecanismo de degradación no fue completamente indirecto. Además de la espinela, en la vecindad de la periclase atacada se identificaron aluminatos cálcicos de diferente composición, desde C_3A (ó C_{12}A_7 , dado que no pudo concluirse sobre la presencia de uno u otro aluminato) hasta indicios de CA_6 , pasando por todas las composiciones posibles, además de silicatos como anortita y/o gelenita.

Hacia el 'bulk' de la escoria, a ambas temperaturas se encontraron CA y C_3A (ó C_{12}A_7), con menores proporciones de Al_2O_3 , mezclados con espinela MA y anortita (CAS_2) y/o gelenita (C_2AS); en varios puntos de análisis por EED no fue posible concluir cuál de los dos silicatos se habría formado, e incluso en algunas regiones la composición sería compatible con la presencia de C_2S . Estas fases, que no son de equilibrio, seguramente se formaron durante el enfriamiento, en las regiones más alejadas del contacto con el refractario en las que la composición de la escoria no se alteró significativamente (Tabla III-8). El monoaluminato cálcico se identificó también en la región contigua a CA_2 en la vecindad de las partículas de AE; de hecho, ésta es una fase estable en el sistema escoria/AMC4 a 1450°C.

Los puntos de análisis por EED en la zona de reacción de AMC4 a 1600°C contienen, en general, mayor proporción de Al_2O_3 y MgO . Por un lado, esto indica un mayor grado de disolución de las partículas que componen al refractario al elevarse la temperatura. Además, producto del aumento en el contenido de MgO , a 1600°C se observan ‘clusters’ romboidales, bien desarrollados, típicos de la cristalización de espinela MA a partir del fundido [Sandhage y Yurek (1988)]; a 1450°C, al haberse producido una menor disolución y en consecuencia, una menor cantidad de magnesia en el fundido, los cristales de esta fase resultaron más pequeños, dispersos e irregulares.

Se observó a ambas temperaturas la formación de Fe metálico en la zona de reacción. Este sólido, que es una fase estable de acuerdo a los cálculos termodinámicos, con Si en solución sólida tanto a 1450 como a 1600°C, confirmaría la ocurrencia de la oxidación extrínseca del C (reacción (I-3)). Sin embargo, también podría formarse Fe por reacción con el Mg(g) producto de la reducción carbotermal de la magnesia [Guo et al. (2007)]:



En comparación con las características de la interfase escoria/AMC1, AMC4 exhibió algunas particularidades que manifiestan diferencias en el proceso de corrosión. Como fue mencionado, en AMC4 no se observó la presencia de alúmina tabular (AT) en la interfase con la escoria, lo se atribuye a que fue rápidamente degradada. Contrariamente, en el material AMC1 se identificaron estos agregados parcialmente atacados, debido a su mayor proporción y más elevada calidad. Además de las capas de aluminatos cálcicos en la secuencia típica $\text{CA}_6/\text{CA}_2/\text{CA}$, se identificó la formación de una capa delgada de espinela MA frente a agregados de AT a 1450°C (Figura III-18), tal como fue reportado por otros autores [Sandhage y Yurek (1988)] cuando el contenido de MgO en el fundido es elevado. Como fue previamente discutido [Muñoz et al. (2015), (2017); Muñoz y Tomba Martinez (2013)], la espinela fina formada en la matriz, que puede ser fácilmente disuelta en el líquido, podría ser la razón de esta característica. A 1600°C, no se identificó la estructura de capas, ni tampoco fue evidente la formación del hexaluminato de calcio.

Respecto a los agregados electrofundidos, se observaron características similares en cuanto a las fases presentes y su distribución. Sin embargo, frente a los agregados de AE en AMC1 también se formó una capa continua de espinela sólo a 1450°C (Figura III-18b). A mayor temperatura, no se observó continuidad en las fases.

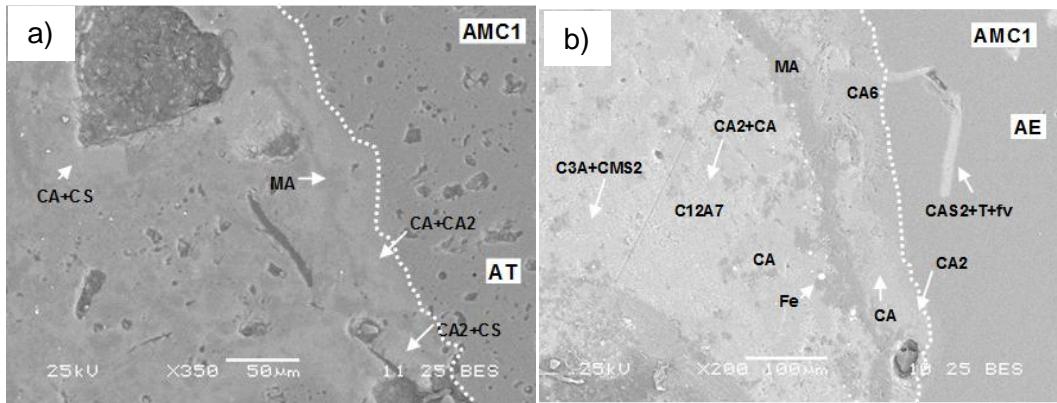


Figura III-18. Agregados de alúmina tabular (a) y electrofundida marrón (b) de AMC1 atacado por la escoria (1450°C) [Muñoz (2013)].

La magnesia en AMC1 se distribuye en la fracción de tamaño media-fina, contrariamente a lo que se determinó en el caso de AMC4, en la que se está presente como partículas más gruesas. Por esta razón, a la temperatura de los ensayos de corrosión, el MgO presente en AMC1 ya se había transformado en espinela fina o bien, habría sido disuelto; esto llevó a que no hubiese partículas de periclasa en la interfase con la escoria luego de los ensayos de corrosión. En AMC4, por el contrario, el mayor tamaño de las partículas de periclasa desalentó su conversión en espinela y sólo fue atacada parcialmente durante el ensayo de corrosión. Por este motivo, estas partículas aún estuvieron presentes en la interfase escoria/AMC4, con las características antes mencionadas.

La simulación termodinámica de los sistemas escoria/refractario arrojó como resultado la misma cantidad de etapas de cálculo para alcanzar la condición de líquido y de hecho, el valor de desgaste de los dos materiales calculado para ambas temperaturas resultó idéntico. Sin embargo, otros aspectos relacionados al comportamiento a la corrosión, también derivados de los cálculos de equilibrio, sugieren que AMC1 tendría un mejor desempeño que AMC4 frente a la escoria evaluada, como fue mencionado en párrafos anteriores, especialmente a 1450°C. ¿Cuáles podrían ser las razones para que estas diferencias no se manifiesten en el desgaste de los materiales? Para responder a esta cuestión, deberíamos encontrar en qué aspectos AMC4 estaría en mejor condición que AMC1 para resistir al ataque de la escoria. A continuación se enumeran algunas de ellos:

- AMC4 tiene una menor densidad aparente y tamaño de poro en la región que afecta a la permeabilidad de los fluidos (sección II)2. 1. 5)), y de hecho se concluyó que AMC4 es menos permeable que AMC1. Además, la evolución de la porosidad aparente en los ensayos de CLP a 1400°C (Figura II-20) mostró que la diferencia en la permeabilidad seguramente se mantiene a mayores temperaturas.

A partir de esos mismos datos, se concluye que, debido a la mayor cantidad de partículas finas es más probable que se inicie el sinterizado antes o más efectivamente en AMC1 que en AMC4. Sin embargo, este último proceso por el cual AMC1 podría lograr un mayor grado de cohesión en la matriz, especialmente en la cara en contacto con la escoria, difícilmente se produzca en forma masiva durante los ensayos estáticos: la escoria ya alcanzó el estado de fluidez necesario para atacar al material desde menores temperaturas, y las partículas finas van a ser a las que se disuelven más rápidamente. Por otra parte, la magnitud más elevada de CLP en AMC1 a 1400°C respecto a la determinada en AMC4, producto de su mayor grado de espinelización, también tiene asociada una expansión volumétrica más marcada, lo cual hace más probable la producción de daño en la estructura del refractario que harían a este material (AMC1) más penetrable por la escoria.

Lo mencionado hasta aquí sugiere que el fundido podría penetrar más fácilmente en AMC1 que en AMC4.

- Los resultados de los ensayos de oxidación llevados a cabo en los dos materiales muestran que AMC4 es más resistente a la oxidación, sobre todo a partir de 1400°C (e incluso hasta 1600°C, como lo demuestra el grado de decarburación de la zona externa de los crisoles en esta condición). Si bien la oxidación directa del carbono está limitada por la presencia de escoria, que aísla al material del aire, la posibilidad de la oxidación existe (debido a la presencia de aire entre las partículas de escoria, y el ingreso de oxígeno desde la superficie externa del crisol). La ocurrencia de este proceso dejaría más debilitada la superficie del material AMC1 que entra en contacto con la escoria fundida, que la que presentaría AMC4.

La presencia de MgO gruesa en AMC4 hace posible que tenga lugar su reducción carbotermal, siendo las condiciones para su ocurrencia más favorables en el interior del crisol. Este proceso podría favorecer el desempeño de este material respecto a AMC1 si los gases generados (CO y Mg) produce una sobrepresión que desalienta la penetración de la escoria, o bien en el caso de que el Mg(g) se re-oxide en las capas más externas sellando las vías de acceso al material (poros).

- Como fue mencionado, la diferencia en el tamaño de partículas de MgO entre ambos materiales hace que la espinela MA se forme más rápido en la matriz de AMC1. Al entrar en contacto con la escoria, la espinela fina se disuelve, saturando rápidamente al fundido de MgO y haciendo que se forme la capa de MA espinela continua frente a los agregados de corindón (AT y AE). En AMC4, esto no se produce, o no en el grado en el que ocurre en AMC1, debido a que la espinelización es más lenta; por esta razón se forman 'clusters', pequeños y aislados. Sin embargo, la alúmina tabular de AMC4 se disuelve más rápidamente, contrariamente a lo que tiene lugar en AMC1, y esto hace que aumente la proporción de Al_2O_3 en el fundido. Esto podría conducir a que la escoria se sature más tempranamente en este componente, reduciendo el ataque posterior a los agregados de alúmina electrofundida marrón.

La simulación termodinámica predice un incremento en el desgaste a 1600°C respecto al que se produciría a 1450°C , manifestado en el aumento de EC_f y en la mayor cantidad de líquido generado, de menor viscosidad. Sin embargo, la diferencia de desgaste de ambos refractarios entre las dos temperaturas evaluadas no llega a ser tan marcado. Por otra parte, tampoco la simulación termodinámica predice en este caso una diferencia significativa de desempeño frente a la corrosión entre AMC4 y AMC1. Considerando los datos de temperaturas críticas de la escoria utilizada en los ensayos, a 1350°C aproximadamente se produce su ablandamiento; a partir de esta temperatura ya puede iniciarse el ataque al material refractario, el cual irá avanzando mientras se produce el calentamiento del sistema hasta 1600°C . Al llegar a esa temperatura, el líquido ya habría alterado su composición por disolución de los componentes del refractario y sería menos agresivo que la escoria original. Por ese motivo, el desgaste determinado experimentalmente no resulta tanto más elevado al modificar la temperatura del ensayo, como el que surge de la simulación termodinámica, que está basado en la composición química de la escoria. Además, durante el calentamiento también podría producirse la sinterización de las partículas más finas, sobre todo de las capas más internas del material, incrementando el grado de cohesión de la matriz y su resistencia a la corrosión a medida que el fundido encuentra esas regiones durante su penetración.

Mecanismo de corrosión de refractarios AMC en condiciones estáticas

De acuerdo a las observaciones experimentales, a los cálculos termodinámicos y a lo reportado por otros autores, se propone la siguiente secuencia de pasos del proceso

de corrosión estática de los materiales AMC (5-6 % p/p de MgO) por la escoria evaluada:

P1) Hasta $\sim 300^{\circ}\text{C}$, se producen reacciones de deshidratación de la escoria y se inicia la pirólisis de la resina en el refractario, que produce la liberación de gases y el aumento de su porosidad. Producto de este proceso se generarán más canales, y de mayor tamaño, para la penetración de la escoria una vez fundida.

P2) A partir de 500°C , el grafito y el carbono residual del material refractario comienzan a oxidarse en forma directa por el oxígeno del ambiente. Este proceso también favorece la apertura de canales de acceso al material. Sin embargo, debido a la presencia de la escoria, este proceso está limitado en la zona de la interfase.

P3) Se produce la fusión del aluminio metálico a 660°C que, a causa de la escasa presión de oxígeno en la interfase refractario/escoria podría transformarse más tarde a carburo de aluminio (Al_4C_3). A temperatura algo mayores ocurre la descomposición de los carbonatos (de Ca y Mg) presentes en la escoria [Moliné et al. (2018)].

P4) Alrededor de los 1000°C se inicia la formación de espinela, que también puede alterar la porosidad del refractario, dependiendo del mecanismo de formación, y de la cantidad y distribución tanto de Al como de MgO, así como de la granulometría de este último componente. También comienzan las transformaciones del Si metálico en el material AMC4, que llevan a la formación de varios productos de reacción, entre ellos SiO_2 , SiC y mullita. Las nuevas fases formadas, además de generar nuevas uniones entre las partículas, pueden llenar los poros de la estructura, contribuyendo a hacerla menos permeable.

P5) A partir de $\sim 1350^{\circ}\text{C}$ comienza la fluidificación de la escoria; en esta condición comienza el proceso de corrosión propiamente dicho, aunque muy lentamente debido a que la viscosidad es elevada a esa temperatura. En la primera etapa, la escoria fundida penetra por los canales de acceso, que son los poros y fisuras del refractario, pero aún tienen poca activación térmica para reaccionar con sus componentes.

P6) La reducción carbotermal de la magnesia se inicia alrededor de los 1400°C en AMC4; este proceso contribuye limitadamente a la decarburización en la interfase refractario/escoria, debilitándola, y haciendo al material más susceptible al ingreso del fundido en el caso de que los gases escapen de las muestras. Sin embargo, también puede tener efectos positivos sobre la reducción de la porosidad de las capas superficiales en contacto con la escoria. Cerca de esta temperatura también pueden

iniciarse el sinterizado de las partículas más finas que componen la matriz, especialmente en AMC1.

P7) Simultáneamente, a medida que el fundido se hace menos viscoso, comienza el ataque a la matriz del material refractario, donde se encuentran las partículas más finas de Al_2O_3 , MgO y espinela, así como los productos de reacción del silicio, en el caso de AMC4; debido a su pequeño tamaño, seguramente son completamente disueltas en la escoria líquida. A medida que el fundido toma contacto con los agregados de alúmina, y de periclase en AMC4, también los ataca. El mecanismo de corrosión consiste en la disolución superficial y la infiltración del fundido por los bordes de grano, donde se encuentran fases que son susceptibles a reaccionar con este líquido. El corindón de los agregados reacciona con el fundido por un mecanismo indirecto, formando capas contiguas en su periferia de CA_6 , CA_2 y CA a la temperatura del ensayo; en el caso de que el contenido de MgO en el líquido sea elevado, también puede cristalizar MA como una capa continua en la vecindad de estas partículas. Debido a la concentración de Al_2O_3 en el fundido, los agregados de periclase se corroen por un mecanismo indirecto, por el cual se interpone la espinela MA entre éstos y la escoria. Todos estos procesos ocurrirán hasta que se alcancen la temperatura final de ensayo y durante la permanencia en esta condición.

P8) En el caso de persistir grafito en la interfase con la escoria, podría ocurrir su oxidación extrínseca con los componentes más oxidantes del fundido, como $\text{Fe}^{+2/+3}$, $\text{Cr}^{+2/+3}$ y Mn^{+2} , aunque la baja concentración de estas especies limitaría la ocurrencia de este proceso a gran escala.

P9) A medida que el líquido presente en el sistema se satura en los componentes del refractario, la corrosión se hace cada vez más lenta, hasta que se detiene cuando se alcanza la compatibilidad entre el líquido remanente y el sólido (en el caso de que el tiempo de ensayo fuera el suficiente). A medida que la reacción prosigue, la viscosidad del fundido va aumentando, reduciendo su capacidad para penetrar el material, lo cual favorece el cese de la corrosión.

P10) Luego de haber transcurrido el tiempo de ensayo, durante el enfriamiento se produce la cristalización de los sólidos de las regiones más alejadas del refractario, donde hubo menos interacción: CA , CA_2 , MA , C_3A (ó C_{12}A_7) y algunas fases ternarias conteniendo silicio (C_2AS y/o CAS_2).

Ensayos dinámicos

En la Figura III-19 se muestran las barras originales y luego de los ensayos de inmersión de los materiales AMC4 y AMC1.

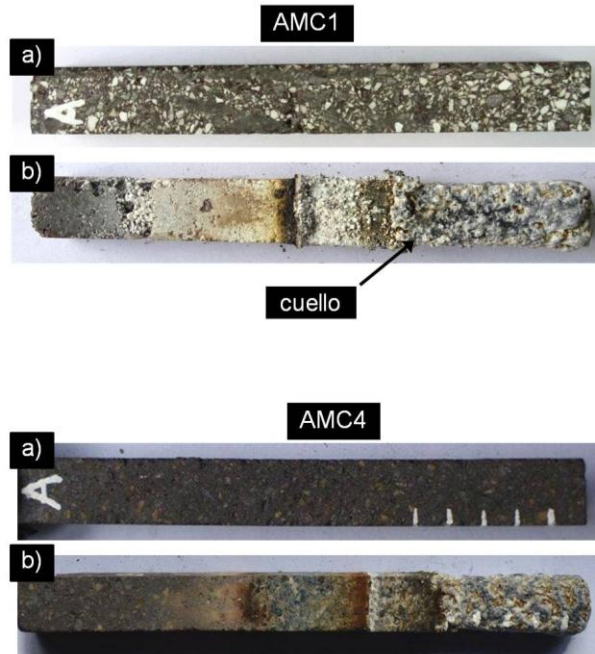


Figura III-19. Probetas de los materiales AMC antes (a) y después (b) del ensayo de corrosión por inmersión (1600°C).

Como puede observarse, la parte de las probetas que estuvo en contacto con el fundido tiene una textura rugosa producto del fuerte desgaste ocasionado en el material, y escoria adherida. Por sobre esta zona se ubica el *cuello*, formado por el triple contacto escoria-refractario-gas (de la atmósfera), que se ha observado tanto en materiales óxido-C ensayados en condiciones similares, como en la línea escoria de las cucharas [Chen et al. (2005)]. Su formación se atribuye al *efecto Marangoni* [Chen et al. (2005); Jansson et al. (2005); Richardson (1982)], que se produce por la generación de gradientes en la tensión superficial del líquido (así como de otras propiedades) producto de la disolución de iones, lo cual a su vez origina flujos locales; éstos son los que dan lugar a un aumento local de la disolución del refractario por el fundido en la región del punto triple, y a un desgaste más pronunciado (este fenómeno también es observado en la conjunción escoria-refractario-metal). Inmediatamente después del cuello, se observa una zona de color claro producida por la

decarburiación del material, dado que esta región se encuentra en contacto con la atmósfera circundante (aislada del aire, pero no completamente). La pérdida de color oscuro es más marcada en AMC1, lo cual reafirma la menor resistencia de este material respecto a AMC4. A continuación, la pérdida de color es menos intensa, debido a que esta zona soporta una temperatura inferior a la del ensayo, hasta el extremo superior donde se sujeta la barra, que mantiene el aspecto del ladrillo original, ya que se mantiene a una temperatura menor aún, por la lejanía de la fuente de calor.

La práctica corriente para determinar el desgaste de las barras se basa en el cambio de las dimensiones de las mismas luego del ensayo, usando la relación ya presentada en el capítulo anterior (ecuación (III-2))

$$desgaste = \frac{medida\ inicial - medida\ final}{medida\ inicial} \times 100\%$$

La *medida* corresponde al espesor de cualquiera (o ambas) de las dimensiones de la sección transversal de la barra, determinada antes (inicial) y después (final) del ensayo. Las determinaciones pueden hacerse a diferentes distancias del extremo inferior de la barra. Considerando que durante el ensayo de corrosión la barra tiende a perder material (por el desprendimiento o disolución de partículas), el valor del desgaste debería ser ≥ 0 . Como puede observarse en la Figura III-19, es común que quede escoria adherida a las muestras, lo cual representa una fuente de distorsión de la verdadera dimensión final de la barra.

Para encontrar otra forma de evaluar adecuadamente el desgaste, se consideraron los ensayos de otros dos ladrillos AMC, denominados AMC2 y AMC3, llevados a cabo con la misma escoria y metodología utilizadas para AMC4 y AMC1. En la Tabla III-15 se reúnen las principales características de AMC2 y AMC3 [Muñoz et al. (2014); Muñoz y Tomba Martinez (2013)].

Los dos refractarios están formulados a base del mismo tipo de materias primas que AMC4 y AMC1 (alúmina tabular y electrofundida marrón, y magnesita sinterizada), pero AMC3 tiene además bauxita. A diferencia de este último, en el que la magnesita es parte de la matriz, AMC2 contiene partículas de MgO más gruesas, distribuidas en la fracción media-fina. En la Tabla III-16 se reportan los resultados de la simulación termodinámica de los sistema escoria/refractario para ambos materiales, y el desgaste determinado en ensayos estáticos llevados a cabo en las mismas condiciones que las empleadas para AMC4 y AMC1 [Muñoz et al. (2017)].

Tabla III-15. Características, propiedades y resultados de la evaluación de la corrosión de los materiales AMC2 y AMC3.

		AMC2	AMC3
Fases principales (% p/p)	Corindón (Al_2O_3)	57,6±0,3	70,5±0,3
	Periclasa (MgO)	27,0±0,1	6,8±0,1
Fases secundarias (% p/p)	Mullita ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$)	-	8,6±0,3
	Grafito (C)	3,5±0,1	3,0±0,1
	Resina (C, O, H)	5,6±0,1	5,0±0,1
	Aluminio (Al)	1,37±0,02	1,60±0,02
Impurezas (% p/p)	Fe_2O_3 , SiO_2 , CaO, TiO_2 ⁽¹⁾	4,9±0,3	4,5±0,3
Porosidad aparente (%)		7,8±0,5	4,0±0,1
Permeabilidad ($\text{m}^3/\text{Nw/s}$) ⁽²⁾		0,015	0,008
Diametro mínimo de poro (μm)		0,055	0,003

⁽¹⁾Impurezas, expresadas como óxidos, con contenidos > 0,1 % p/p; otras impurezas son: K_2O , P_2O_5 , Cr_2O_3 , MnO, ZrO_2 , SrO, ZnO.

⁽²⁾Para una presión diferencial (ΔP) de 3 bar.

Tabla III-16. Resumen de los resultados de la evaluación de la corrosión de AMC2 y AMC3 a 1600°C.

Fuente	Resultados	Materiales	
		AMC2	AMC3
Ensayo estático	Desgaste	20 %	10 %
Simulación termodinámica	ECf	~ 100 ⁽¹⁾	4
	Líquido _{EC=1} (% p/p)	81,2	86,1
	Viscosidad del líquido _{EC=1} (Poise)	3,00	4,36

⁽¹⁾Valor estimado.

En la Tabla III-17 se informan los valores de desgaste durante el ensayo de inmersión determinados usando como *medidas* los espesores de las probetas antes y después del ensayo a ~ 2,5 cm del extremo de la barra que se sumerge en el fundido.

Tabla III-17. Resultados de desgaste dinámico (ED), estático (EE) y número de EC para el cese de la corrosión (por simulación termodinámica) de los materiales AMC.

Resultados		AMC1	AMC2	AMC3	AMC4
Desgaste – ED (%)	c/espesor	2,6	-3,8	2,3	2,3
	c/área	9,4	28	19	17
Desgaste – EE (%)		6	20	10	6
ECf – simulación termodinámica		3	~ 100	4	3

De acuerdo a estos valores, AMC2 sufre un incremento en las dimensiones de la barra luego del ensayo, que lleva a un desgaste negativo, incompatible con lo que este parámetro pretende medir. A primera vista, este resultado puede atribuirse, como fue anticipado, a la escoria adherida a la superficie, como puede verse en la Figura III-20; la aparición de esta capa sólida contrarrestaría la pérdida de material refractario.



Figura III-20. Barra de AMC2 luego del ensayo de inmersión a 1600°C.

Por estas razón, se evaluó un segundo método para determinar el desgaste, a partir de considerar como *medidas* al área de la sección transversal de las barras (A^t), de acuerdo a:

$$desgaste = \frac{A_{inicial}^t - A_{final}^t}{A_{inicial}^t} \times 100\% \quad (III-15)$$

El área inicial se calculó con las dimensiones medidas antes del ensayo de inmersión a ~ 2,5 cm del extremo de la barra que se sumerge en la escoria. El área final se determinó por análisis de imagen (programa ImageJ) de una fotografía de la sección transversal de la barra ensayada a ~ 2,5 cm del extremo, descontando la escoria adherida a la superficie externa. Con este objetivo, primero se requiere de la localización (manual) de la línea divisoria entre lo que se considera escoria y refractario, como se muestra en la Figura III-21. Obviamente, este proceso también tiene asociado la incertidumbre en la determinación de la interfase, ya que implica el criterio del observador.

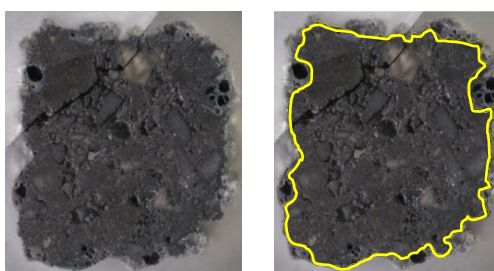


Figura III-21. Sección transversal de una barra luego del ensayo de inmersión (1600°C) e identificación de la interfase refractario/escoria (en amarillo).

En la Tabla III-17 se reportan los valores del desgaste calculados con la ecuación (III-15), que en este caso resultaron todos ≥ 0 ; por lo pronto, se consideran más confiables, y son los que consideraron este trabajo. En general, los valores resultan consistentes con las características de los refractarios y su comportamiento a la corrosión, a la luz de los datos de los ensayos estáticos y la simulación termodinámica. Lo que resulta llamativo es el elevado desgaste de AMC4 comparado con AMC1, dada la similitud en los otros indicadores de la corrosión. Esto será discutido más adelante.

En la Figura III-22 se muestran las imágenes del corte transversal de las barras a ~ 2,5 cm del extremo sumergido en el fundido durante el ensayo de inmersión a 1600°C. Se observa una pérdida de la regularidad en el perímetro, ocasionado por la remoción de material durante la interacción con el fundido, y la capa de escoria adherida, pero no se observa una decoloración manifiesta en estas secciones. En AMC4 se observa la zona central más deteriorada, que podría atribuirse a la pérdida de cohesión debido a la reducción carbotermal de las partículas de periclasa. En el interior de material las presiones de O_2 son menores, haciendo más propenso el avance de este proceso, por

el cual se forman especies gaseosas que difunden hacia la periferia. Esta reacción tiene muy bajas chances de producirse en AMC1, tal como fue previamente discutido, y por eso no hay deterioro evidente en esa región. Además, hacia el interior de la barra, lejos de la acción de la escoria, podría ocurrir la sinterización de las partículas finas, más favorecido en AMC1, como ya fue mencionado.

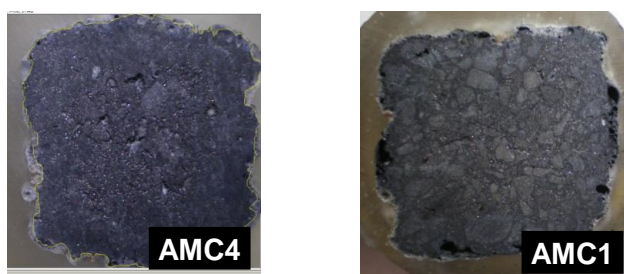


Figura III-22. Sección transversal de las barras de AMC4 y AMC1 luego de los ensayos dinámicos a 1600°C.

De acuerdo a los valores de desgaste observados en la Tabla III-17 obtenidos con la ecuación (III-15), el material AMC1 resiste mejor la corrosión dinámica que AMC4. De acuerdo a estos datos, podría afirmarse que la combinación de Al y Si, que otorga mayor resistencia a la oxidación a AMC4, no parece ser un factor determinante en las condiciones de este ensayo. Por otra parte, el mayor desgaste de AMC4 respecto a AMC1 difiere de lo observado en el ensayo estático y lo que predice la simulación termodinámica en términos de EC_f , condiciones en las que los dos refractarios mostraron desempeños similares a las temperaturas de los ensayos.

En la Figura III-23 se muestran las imágenes obtenidas por MEB de la interfase escoria/refractario generada durante los ensayos de inmersión a 1600°C de AMC4 y AMC1. Se pudo observar claramente el ataque de los agregados, y la infiltración de la escoria en el material. En el caso de AMC4, el grado de interacción fue tal que dio origen a lo se indicó en la imagen como “zona atacada”, donde parece haber reliquias de partículas completamente reaccionadas.

Las imágenes de MEB mostraron que la infiltración de la escoria hacia el interior del material fue mayor en AMC4 que en AMC1, contrario a lo que se esperaría sobre la base de la permeabilidad de los materiales y su evolución con la temperatura (tal como fue discutido anteriormente; sección II)2. 1. 10)). La simulación termodinámica muestra que a medida que avanza la interacción entre el fundido y el refractario la cantidad de

líquido en AMC4 es mayor que en AMC1, y con una viscosidad algo más baja, lo que podría justificar la diferencia en la infiltración.

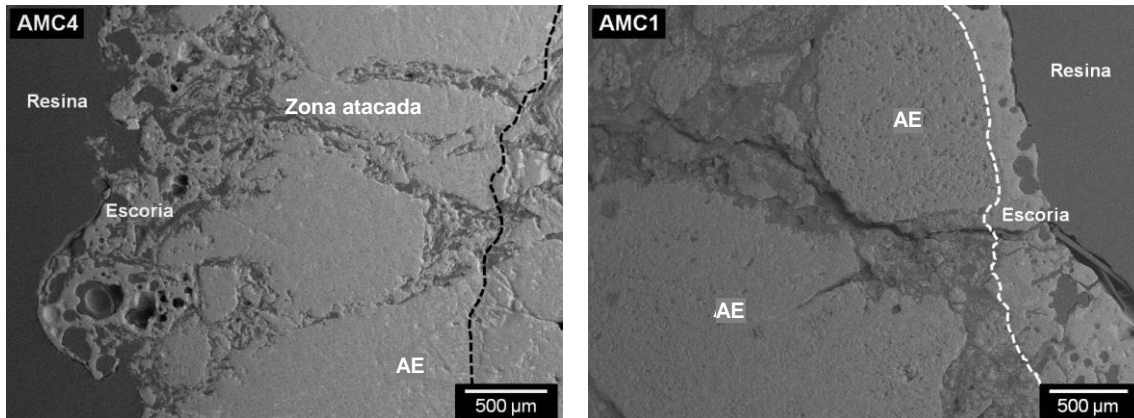


Figura III-23. Imágenes de MEB de la interfase escoria/refractario luego de los ensayos de corrosión dinámicos de AMC4 y AMC1 a 1600°C.

(AE: alúmina electrofundida marrón; “Resina” refiere a la utilizada para el embutido de la muestra)

Un aspecto interesante de la zona de reacción, es que se observa la persistencia de la estructura de la matriz, lo cual indica que, si bien fue atacada, las partículas de esta fracción no fueron completamente disueltas. Esto puede deberse a que la escoria se satura más rápidamente en los componentes de los refractarios producto de un elevado ataque simultáneo a los agregados, debido a la agresividad de las condiciones del contacto.

Otro aspecto a tener en cuenta respecto a las sollicitaciones que se aplican en el ensayo dinámico, es que se realiza en un horno de inducción, en el cual hay efectos relacionados a campos electromagnéticos que se generan por el proceso físico que produce el calor, tal como han descripto Li y colaboradores [Li et al. (2012a)]. Estas fuerzas, que también están presentes en algunas prácticas industriales, producen, entre otros efectos: cambios en la mojabilidad del fundido al refractario, promoción de la transferencia electrónica y la movilidad de las especies, alteración de las fases formadas y aceleración de la disolución del refractario en la escoria líquida [Li et al. (2012a)]. Estos efectos modifican la interacción escoria/refractario respecto a condiciones de corrosión similares pero sin presencia de campos electromagnéticos (cuando el calentamiento se realiza, por ejemplo, en un horno con elementos

calefactores eléctricos) e incrementan más aún la severidad de las condiciones del ensayo dinámico para el material, frente a las del ensayo estático.

En la interfase con la escoria, se identificaron agregados de diferentes calidades. En AMC1 se detectaron partículas de alúmina electrofundida marrón, al igual que en AMC4; en AMC1 también se observaron agregados de AT. En el caso AMC4, este tipo de materia prima no logró ser identificada en la interfase escoria/refractario luego de los ensayos de corrosión estáticos. Sin embargo, en las muestras post-ensayo de inmersión, el aspecto de algunas partículas atacadas podría ser compatible con AT, aunque el estado de degradación impidió su identificación en forma categórica. En el caso de que efectivamente haya alúmina tabular en la interfase podría deberse a la misma razón por la que se observó parte de la matriz. Por otra parte, en AMC4 también se identificaron partículas de magnesia sinterizada parcialmente atacadas.

En la Figura III-24 se muestran imágenes de la zona de la interfase escoria/AMC1 ó AMC4, en las que se indican algunas de las fases identificadas en el análisis por MEB/EED. Las fases identificadas resultaron, para ambos materiales, las típicas encontradas en los sistemas refractario/escoria de similar composición, y que fueron detectadas en la zona de reacción de las muestras post-ensayo estático, de modo que el mecanismo de corrosión no parece haberse alterado. Incluyen: espinela MA, aluminatos de calcio CA_2 y CA_6 al borde de los agregados y C_3A (ó $C_{12}A_7$) y CA hacia la zona de la escoria. Además, se constató la presencia de fases conteniendo silicio, probablemente como gelenita (C_2AS) y/o anortita (CAS_2); al igual que en el caso de los ensayos estáticos, no se pudo establecer cuál de los silicatos realmente se formó en la zona de reacción. Dada la similitud con los sólidos presentes en la interfase escoria/refractario luego de los ensayos de crisol, la comparación con las predicciones de la simulación termodinámica permitiría arribar a las mismas conclusiones.

No se observó la presencia de capas de aluminatos y/o espinela MA en AMC1 alrededor de los agregados de alúmina, como en el caso de los ensayos estáticos, probablemente debido a que la condición dinámica y la presencia de campos electromagnéticos, que favorecieron que esta capa se disuelva rápidamente por la escoria, o bien que no se llegue a una concentración local de Al_2O_3 que favorezca su formación. Sin embargo, en AMC4 fue visible la presencia de una capa muy delgada en la periferia de las partículas de alúmina, formada por aluminatos cálcicos, como se observa en la Figura III-24d. La formación de esta morfología estaría favorecida por la

disolución de las partículas de AT más finas en AMC4 (como ya fue discutido previamente), y además, de menor calidad que las presentes en AMC1.

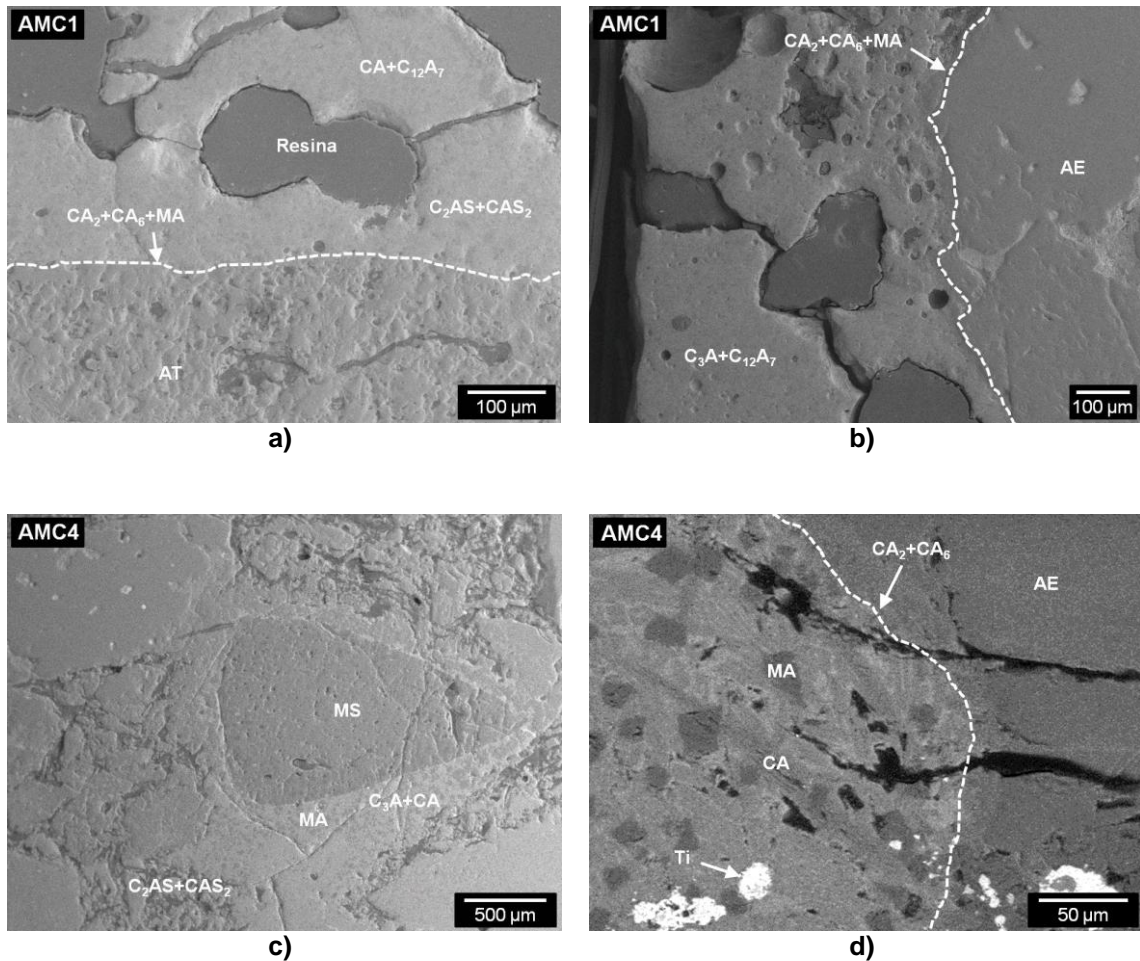


Figura III-24. Identificación de fases en la zona de reacción de AMC1 (a) y AMC4 (b, c y d) luego de los ensayos de inmersión (1600°C).

En la zona de reacción de AMC4 se observó espinela MA con la morfología típica de su cristalización desde el fundido, al igual que en el ensayo estático a la misma temperatura, indicando un mayor grado de disolución de las partículas de MgO. No obstante, se identificaron partículas más gruesas de periclase con el mismo patrón de ataque que en los ensayos estáticos. Además, en el material AMC4 se encontró una elevada dispersión de fases conteniendo Ti, proveniente de los agregados de AE, lo cual se atribuye a la menor viscosidad que adquiere el líquido cuando disuelve a esta especie, al igual que ocurrió en los ensayos de crisol.

A diferencia de lo registrado en el ensayo estático, en este caso se verificó una mayor resistencia al desgaste de AMC1 frente a AMC4, también en oposición a lo que

sugiere la simulación termodinámica. Para comprender la diferencia en el desgaste de estos materiales en el ensayo de inmersión, es necesario identificar qué procesos o condiciones beneficiaron la respuesta de AMC1 frente a AMC4 en las condiciones del ensayo dinámico. Cabe recordar que en el procedimiento experimental, el refractario se calienta en forma separada y no entra en contacto con la escoria sino hasta que el sistema alcanza la temperatura del ensayo (y posiblemente por la forma de calentamiento, la barra se encuentre a una temperatura algo inferior). Además, hay movimiento relativo escoria/refractario y efectos de la inducción.

Durante el calentamiento, que además ocurre en una atmósfera reducida en O_2 , pero no completamente libre de esta especie, van a ocurrir las transformaciones térmicamente activadas, como las reacciones que involucran a la resina, al grafito y a los antioxidantes y la sinterización de las partículas más finas. Aunque en un grado menor al que se produciría en aire, el carbono residual y el grafito de las capas más externas del material sufrieron oxidación directa, debilitando la liga entre las partículas. En AMC1, posiblemente se haya producido la transformación completa en espinela, que ahora puede jugar un rol en la recuperación de la cohesión de la estructura, así como la densificación por sinterización de las partículas más finas. Por su parte, si bien se forma espinela y seguramente algún grado de sinterización pueda ocurrir, se considera que estos procesos no tuvieron el mismo grado de avance en AMC4. Además, recién a $1400^{\circ}C$ se manifestaría un menor grado de decarburización en este refractario por efecto del Si. Sin embargo, a esta temperatura podría iniciarse la reducción carbotermal de la periclase, acompañada de la pérdida de los productos gaseosos; sólo si el $Mg(g)$ se re-oxidara en la periferia de la probeta, este proceso contribuiría positivamente. En este escenario, es probable que las capas más superficiales del material AMC1 estén menos degradadas por decarburización que las de AMC4. De ser así, al primer contacto con la escoria, esa región periférica, debilitada, fue completamente removida por la escoria fundida (erosión). El hecho de que la sección transversal de los crisoles no muestre una zona decarburada da sustento a la hipótesis planteada.

Respecto a la erosión generada por el movimiento del fluido, se considera que las partículas más afectadas por esta condición son las de tamaños intermedios (entre $100\ \mu m$ y $1\ mm$), ya que las más pequeñas se disuelven completamente y los agregados presentarían mayor resistencia por ser más gruesos. En este sentido, la presencia de alúmina de baja calidad y periclase en AMC4, puede hacerla más propensa a perder material por este mecanismo, por efecto de su disgregación.

Luego del primer contacto con la escoria, cuando los materiales alcanzan la temperatura máxima, se aceleran los procesos internos que tienen lugar en el material en las regiones más alejadas de la periferia. Con la excepción de la reducción carbotermal de la magnesia, el resto de estas transformaciones tienden a cohesionar al material, con lo cual, a medida que avanza la escoria, se encuentra con un material más resistente. Nuevamente, se considera que AMC1 se habrá beneficiado en mayor grado que AMC4 de las consecuencias de estos procesos sobre la cohesión de la estructura, y tenderá a sufrir menos desgaste. El aspecto de las secciones transversales de la Figura III-22, así como la elevada infiltración observada en AMC4, darían sustento a esta hipótesis.

Mecanismo de corrosión de refractarios AMC en condiciones dinámicas

De acuerdo a los resultados obtenidos, se propone la siguiente secuencia de eventos que habrían ocurrido durante los ensayos de corrosión por inmersión en los refractarios AMC4, y que conducen al desgaste de los materiales:

1) Etapa de calentamiento hasta 1600°C (por inducción): sin contacto entre la escoria y la barra

1.a) En el refractario

En esta etapa ocurren las mismas transformaciones que se llevan a cabo en el ensayo estático, con algunas diferencias en el grado de avance ya que van a ocurrir en un entorno con una presión parcial de oxígeno mayor (aunque menor que la del aire) y hasta una temperatura máxima inferior a 1600°C, pero con consecuencias similares sobre el material:

- Pirólisis de la resina (a partir de ~300°C).
- Oxidación directa del carbono (desde ~500°C); esta reacción progresa en mayor grado la superficie de la barra, reduciendo la liga entre las partículas.
- Fusión del aluminio (660°C); en esta condición es poco probable la formación del carburo Al_4C_3 , aunque no se puede descartar completamente (cerca de los 1000°C)
- Formación de espinela y reacciones del Si (a partir de ~1000°C).
- Sinterización; se favorece en la matriz cuanto más pequeñas son las partículas
- Reducción carbotermal de la magnesia (desde ~1400°C); las condiciones más favorables para su ocurrencia se dan hacia el interior de la barra.

Como resultado de estos procesos, las capas superficiales de la probeta se encuentran debilitadas, siendo el material AMC4 el que sufre el mayor grado de deterioro de esta región.

1.b) En la escoria

La escoria también se va transformando según una secuencia similar a la que tienen lugar en las condiciones estáticas, posiblemente con algunas diferencias relacionadas a los efectos de la inducción sobre el comportamiento de las especies y al tipo de entorno atmosférico:

- Reacciones de deshidratación (desde $\sim 200^{\circ}\text{C}$).
- Descomposición de carbonatos (a partir de $\sim 450^{\circ}\text{C}$).
- Ablandamiento ($\sim 1350^{\circ}\text{C}$); se inicia en las fases de menor punto de fusión.
- Fluidéz ($\sim 1360^{\circ}\text{C}$); se produce principalmente por la disolución de las fases más refractarias en el líquido ya formado.

A medida que aumenta la temperatura hasta 1600°C , la viscosidad de la escoria disminuye y se produce la mezcla de los componentes que conforman la escoria por gradientes de concentración y térmicos, favorecida por el movimiento de las especies que promueve la presencia de campos electromagnéticos.

2) Permanencia (30 min) a 1600°C : la barra en rotación está en contacto con la escoria fundida.

- Al entrar en contacto con el líquido, se produce el arrastre de las partículas menos ligadas de la zona decaburada (total o parcialmente, dependiendo del grado de degradación) y la escoria penetra fácilmente el material a través de los canales de acceso (poros y fisuras).
- La matriz del material es atacada por el fundido y las partículas más finas de alúmina, periclasa y espinela, se disuelven. En simultáneo ocurre la erosión, que produce el arrastre partículas de tamaños intermedios, principalmente, y el ataque a los agregados. El mecanismo de corrosión de las diferentes partículas es similar al que tienen lugar en condiciones estáticas (indirecto), con formación de aluminatos cálcicos y espinela MA a la temperatura del ensayo, aunque en esta condición se desalienta la

formación de capas continuas en la periferia de los agregados de corindón, sobre todo en AMC1.

- Los mismos procesos que desaceleran el ataque de la escoria en condiciones estáticas, pueden tener lugar en el ensayo dinámico. A medida que el fundido va penetrando el material, se altera su composición, tendiendo a alcanzar los niveles de saturación en los componentes del refractario. Este cambio modifica también su viscosidad; si bien no hay datos disponibles que permitan estimar su variación, en general se produce un aumento que contribuye a desacelerar el proceso de corrosión. Además, las transformaciones ocurridas dentro del material, lejos del contacto con el fundido, han contribuido a mejorar la resistencia a la corrosión de las regiones más internas del material, contribuyendo a reducir el posterior desgaste del refractario.

- Durante el enfriamiento del sistema, que en este caso ocurre rápidamente, se formarían los aluminatos con mayor proporción de CaO, fases como C_3A y CA, además de fases conteniendo silicio en las regiones con menor interacción escoria/refractario.

Aporte de los resultados de ensayos de laboratorio al análisis post-mortem

El refractario AMC4 fue evaluado mediante dos tipos de ensayos de corrosión, dinámico y estático, a temperaturas cercanas a la de servicio (1450 y 1600°C), y con la ayuda de los resultados de la simulación termodinámica y la caracterización exhaustiva del material, fue posible interpretar las diferencias en el comportamiento del material en cada condición. Además, se llevó a cabo el análisis de muestras de ladrillo AMC4 *post-mortem*, que también fueron sometidas a una evaluación detallada, para determinar los principales factores que conducen a su degradación en servicio.

La utilidad de los ensayos de laboratorio, entre otras, es la de proveer datos obtenidos en forma controlada, que pueden ser extrapolados, con el criterio apropiado, al desempeño de los ladrillos en la industria. En este sentido, sin bien los resultados de los ensayos de crisol y de inmersión de AMC4 no son directamente extrapolables en términos de desgaste, brindan información sobre cómo este material del piso de la cuchara alcanzó el estado de degradación luego de las 100 coladas.

Por un lado, se ha confirmado que el estado superficial del ladrillo al decarburizarse tiene un papel significativo en la corrosión por la escoria líquida, especialmente si este proceso ocurre en contacto con la atmósfera gaseosa, aún si el contenido de oxígeno es reducido; en el caso de AMC4, a la temperatura máxima de pre-calentamiento (~1300°C), además de ser incipiente el efecto positivo del Si en su resistencia a la oxidación, se considera improbable que haya un grado de sinterización apreciable de las partículas más finas de la matriz, ni tampoco un avance significativo de la formación de espinela. Estos hechos permiten suponer que las capas más superficiales de la cara caliente sufrieron un deterioro considerable durante el primer pre-calentamiento de la cuchara.

Las fases encontradas en la cara caliente son de la misma naturaleza que las identificadas en los ensayos de laboratorio, incluyendo CA_2 , que no resultó una fase de equilibrio en la simulación de la corrosión a 1700°C (pero sí para una escoria con una proporción algo mayor de Al_2O_3 , a 1600°C). El hecho de la fase CA_6 esté presente en tan elevada proporción en la muestra *post-mortem* (respecto a lo observado en las muestras de laboratorio), se atribuye a mayor disolución que tendría la alúmina tabular en contacto con la escoria, y que elevaría la proporción de este componente en el fundido. Una vez vaciada la cuchara, este sólido va a quedar rodeando las partículas de corindón (en su mayoría agregados de AE) formando una capa protectora. En el próximo contacto con la escoria, esta capa reaccionará primero (parcial o totalmente),

proveyendo al sistema de más CaO y Al_2O_3 , lo cual favorecerá aún más su formación (que, de acuerdo a su morfología, se produce por cristalización desde el fundido). A lo largo de las sucesivas coladas, esta capa habrá desarrollado un espesor considerable.

En la probeta *post-mortem* no se identificaron partículas de MgO parcialmente atacadas, como fueron observadas en la interfase de las muestras de AMC4 ensayadas en el laboratorio. En la discusión de los resultados del estudio del ladrillo usado, se planteó como hipótesis que durante las sucesivas coladas, en las zonas más internas del ladrillo con la suficiente temperatura ($> 1200^\circ\text{C}$), posiblemente ocurriera la reducción carbotermal de las partículas de periclase. Además de los efectos antes mencionados, esta reacción va generando una reducción del tamaño de las partículas, que las hará cada vez más susceptibles a ser atacadas por la escoria; esta podría ser una explicación adicional de su ausencia en la zona de reacción. Estas regiones más internas donde es más probable que tenga lugar la reducción carbotermal de MgO , son las que irán poniéndose en contacto con la escoria a medida que avance la campaña de la cuchara.

De acuerdo a lo observado por MEB/EED, el mecanismo de corrosión de las partículas de MgO es indirecto, con formación de espinela MA, debido a la elevada cantidad de alúmina que se produce por disolución de los finos de AT especialmente. De esto se espera que la propia resistencia de la periclase al ataque de esta escoria esté de por sí mejorada si se la compara con el mecanismo de corrosión directa que también exhiben estas partículas. Sin embargo, el primer proceso estaría determinando el comportamiento de este componente del refractario AMC4.

2. 1. 3) Conclusiones parciales

Con la variedad de datos obtenidos en relación al material AMC4 después del uso fue posible hacer una reconstrucción plausible del proceso por el cual el ladrillo fue degradándose a lo largo de su campaña en el piso de una cuchara de acería, considerando no sólo los procesos químicos que pudieron ocurrir en el propio material y durante el contacto con la escoria (al final de cada ciclo), sino también solicitaciones de otro tipo que pudieron tener un rol en el deterioro del ladrillo.

El aporte de los datos obtenidos en ensayos de laboratorio al estudio del ladrillo AMC4 *post-mortem* permitió dar una mejor interpretación a algunas características de este material, que incluso pueden servir de orientación para mejorar el rendimiento de estos materiales.

En relación a los dos materiales AMC sin uso, los ensayos de laboratorio mostraron diferencias significativas entre el tipo de ensayo y el comportamiento de cada uno de ellos. Con los datos de la caracterización de los materiales y la información aportada por la simulación termodinámica, fue posible encontrar posibles razones a estas diferencias. Además, se estableció que:

- La incorporación de Si como antioxidante, además de Al, en los ladrillos AMC analizados no afectó significativamente la resistencia a la corrosión en términos de desgaste en las condiciones de los ensayos, ya que se determinó el mismo valor para ambos materiales, o incluso más elevado cuando hubo movimiento relativo entre la escoria y el refractario. Contrariamente, la presencia de este aditivo mejoró la resistencia a la oxidación a partir de 1400°C.
- Los refractarios AMC exhibieron mecanismos de corrosión similares tanto en condiciones dinámicas como estáticas, en cuanto a las nuevas fases formadas. Sin embargo, se encontraron diferencias en su distribución, producto de los componentes que resultan más sensibles al ataque de la escoria, y que llevaron a un mayor grado de saturación del fundido en Al_2O_3 ó MgO .
- Los resultados de la simulación termodinámica el caso de estos materiales, aún con las limitaciones que le son propios, anticiparon la similitud entre AMC1 y AMC4 en relación a la evolución de fases y al desgaste durante la interacción con la escoria, tal como se determinó experimentalmente en los ensayos de crisol (estáticos).

- En los ensayos dinámicos AMC1 exhibió un desgaste inferior a AMC4, asociado al estado de las capas superficiales del material cuando entra en contacto con la escoria líquida, debido al avance de procesos que tienden a contrarrestar el efecto de la decarburización, que avanzan en distinto grado en uno y otro material.
- Las dos características que resultaron tener un rol clave en la respuesta de los ladrillos AMC fueron la granulometría de la periclasa en AMC1 y la calidad de la alúmina tabular en AMC4.

2. 2) MATERIALES MgO-C

2. 2. 1) Caracterización de la escoria

La composición promedio de la escoria usada en estos ensayos de corrosión, obtenida por FRX (Tabla III-18), se corresponde con las típicas de cucharas de acería [Shi (2004)], así como para el resto de las estudiadas en este trabajo. El ensayo de temperaturas críticas de esta escoria arrojó como valores para esta escoria: ablandamiento=1348°C, hemisferio=1355°C y fluidez=1359°C (en todos los casos el error es de ± 5 °C) La viscosidad de la escoria calculada con el modelo de Urbain entre 1350 y 1600°C se grafica en la Figura III-25, en función de la temperatura.

Tabla III-18. Composición de la escoria utilizada para los ensayos de corrosión de los materiales MgO-C.

Componente (% p/p)							
CaO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	MgO	S	FeO	MnO	Cr ₂ O ₃
58,2 ±0,6	25,2 ±0,7	7,6 ± 0,1	7,4 ±0,3	0,75 ±0,01	0,61 ±0,04	0,24 ±0,01	0,03 ±0,01

Basicidad (en peso): $\text{CaO}/(\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3) = 1,8$

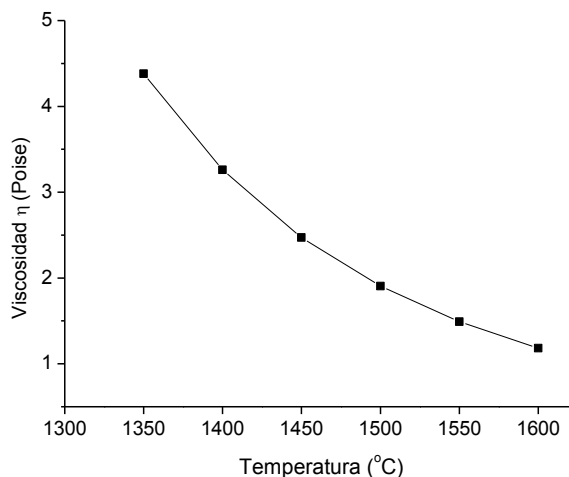


Figura III-25. Variación de la viscosidad de la escoria con la temperatura.

Las fases presentes en el equilibrio para esta escoria entre 700 y 1600°C, se muestran en la Tabla III-19, y en la Tabla III-20 se reporta la composición del líquido obtenido a

algunas temperaturas. La simulación termodinámica predice que la primera formación de líquido se produce a 1344°C, muy cercana a la temperatura de ablandamiento determinada experimentalmente para esta escoria. Los cálculos termodinámicos anticipan la presencia del aluminato cálcico C_3A como fase de equilibrio entre 1300 y 1150°C. La formación de CaO ocurriría en todo el rango de temperaturas simulado, y de C_2S sólo entre 700 y 1300°C.

Tabla III-19. Fases en equilibrio para la composición de la escoria de mitad de ciclo.

T (°C)	Porcentajes (% p/p)								
	Líquido	CaO	MgO	FeO	CMA	Fe ⁽¹⁾	C ₃ MS ₂	C ₂ S	C ₃ A
1600	87,0	11,3	1,6	-	-	4,0E-3	-	-	-
1450	83,7	12,1	4,2	-	-	6,0E-3	-	-	-
1300	-	2,5	7,6	-	-	7,0E-2	-	22,0	67,8
1150	-	2,5	7,6	-	-	8,0E-2	-	22,0	67,9
1000	-	24,0	2,3	0,3	51,4	8,0E-3	-	22,0	-
850	-	27,1	0,2	0,1	51,4	2,0E-2	17,8	3,3	-
700	-	23,7	2,4	0,4	51,5	8,0E-3	-	22,0	-

⁽¹⁾Líquido a 1600°C.

Tabla III-20. Composición de los líquidos en equilibrio.

T (°C)	Componente (% p/p)					
	CaO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	MgO	FeO	Fe ₂ O ₃
1450	56,1	30,3	9,2	3,7	0,7	0,02
1600	55,0	29,2	8,8	6,3	0,7	0,012

A 1450 y 1600°C, la simulación termodinámica predice que el componente MgO está presente como sólido, en forma de periclase, y disuelto en el líquido. Esto indicaría que el líquido está saturado en MgO, lo cual está en acuerdo con los valores de saturación reportados en la literatura para escorias de composición similar

[Kasimagwa et al. (2014)] Esto podría indicar una baja agresividad de esta escoria a los refractarios MgO-C [Jansson et al. (2005); Kasimagwa et al. (2014)], ya que la misma es compatible con la fase periclasa, constituyente principal de estos ladrillos.

En la Figura III-26 se muestra el difractograma de la escoria, donde se observa claramente la presencia de C_3A (celita; ficha ICDD N°01-1060) y $C_{12}A_7$ (mayenita; ficha ICDD N°: 48-1882) como principales fases cristalinas. Si bien la simulación termodinámica predice la formación de celita, la mayenita no es una fase de equilibrio entre 700 y 1600°C, lo cual supone que en el sistema real la velocidad de enfriamiento, sumada a la elevada viscosidad de la escoria (Figura III-25), no permitieron alcanzar el equilibrio termodinámico en todo el sistema. Por su parte, las fases CaO (fiche ICDD N°: 43-1001) y periclasa (ficha ICDD N°: 71-1176) identificadas por DRX, son estables a partir de cierta temperatura de acuerdo a la simulación del enfriamiento de la escoria. Los picos de difracción de otros sólidos que usualmente están presentes en este tipo de escorias, o bien que están predichas por la simulación termodinámica, como es caso de los silicatos cálcicos, no pudieron ser claramente identificados. La elevación de la línea base del difractograma a partir de $\sim 25^\circ 2\theta$ podría indicar la presencia de C_2S (ficha ICDD N°: 33-0302), predicho por la simulación termodinámica. La espinela MA, que si bien no es una fase de equilibrio de acuerdo a los cálculos termodinámicos suele solidificar en este tipo de escorias, no fue claramente identificada.

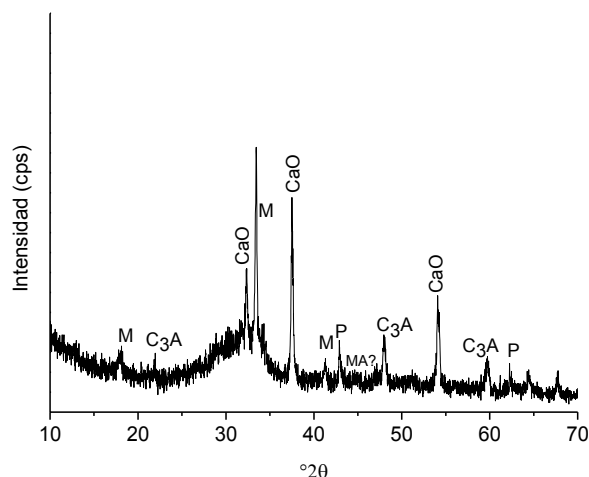


Figura III-26. Difractograma de la escoria de mitad de ciclo.

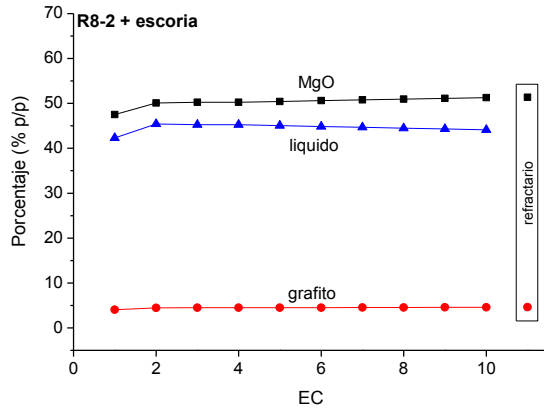
(M: mayenita; P: periclasa; MA: espinela $MgAl_2O_4$)

2. 2. 2) Simulación termodinámica

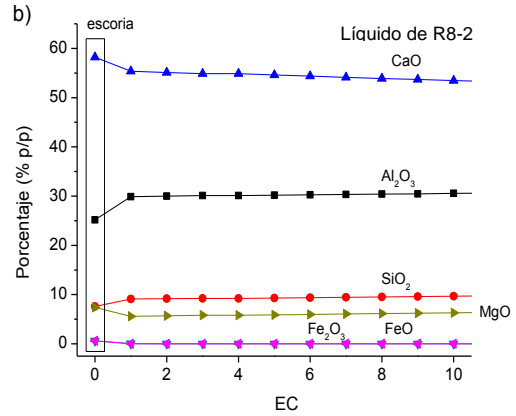
En la Figura III-27 se presenta la evolución de las fases en equilibrio para cada etapa de cálculo (EC) y de la composición del líquido obtenido en cada una de ellas para los tres materiales MgO-C. En las primeras gráficas, se incluye la composición del refractario calculada en cada caso sin agregar oxígeno adicional (sección II)2. 2. 1)). En la última etapa de cálculo (ECf), el sólido alcanza prácticamente la composición del refractario R12-1, por lo cual se considera que en esta condición cesa el ataque de la escoria al ladrillo. En R8-2 y R12-2 ocurre algo similar, aunque para estos refractarios la variación de la composición del sistema es más gradual, y puede considerarse que las proporciones de MgO y C son las del respectivo refractario a etapas de cálculo anteriores a la número 10. Para los tres materiales MgO-C, la cantidad de líquido presente en el sistema total no muestran una disminución significativa con el avance de las etapas de cálculo, siendo de aproximadamente 50 % p/p desde el inicio de la interacción, tal como ha sido reportado en sistemas similares [Luz et al. (2013)]. En el refractario con antioxidante, la cantidad de líquido supera la de la fase sólida en todas las EC, mientras que en R8-2 y R12-2, el porcentaje de líquido se mantiene siempre por debajo de la cantidad de magnesita.

Los resultados de la simulación de la corrosión de los materiales R8-2 y R12-2 fueron muy similares. Por un lado, no se observa una corrosión significativa (manifestada como disolución del material) en estos dos ladrillos (~ 10 % de MgO en la primera EC, cuando sufren la mayor disolución); como consecuencia, el porcentaje de MgO en el líquido no aumenta significativamente (entre 5,6 y 6,3 % p/p, aproximadamente). Este hecho implica que la escoria utilizada está saturada en MgO a 1600°C y por eso resulta ser poco agresiva para estos materiales, tal como había sido anticipado en la simulación termodinámica de su enfriamiento.

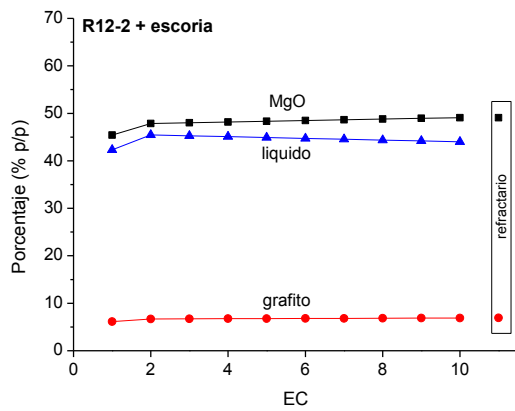
De acuerdo a los cálculos de equilibrio, el contenido de grafito desciende inicialmente en ~ 14 % para R8-2 y R12-2, pero no se disuelve en la escoria. Este resultado es consistente con otras simulaciones similares [Zhang y Lee (2001)], aunque en este caso se forma Fe_3C (cementita) y sólo una muy pequeña proporción de grafito se oxida a CO, a diferencia de lo reportado previamente (debido al mayor contenido de componentes oxidantes como Fe_2O_3 y MnO en la escoria usada en ese trabajo).



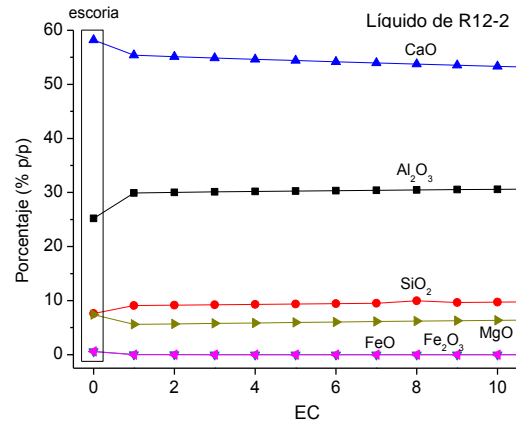
a)



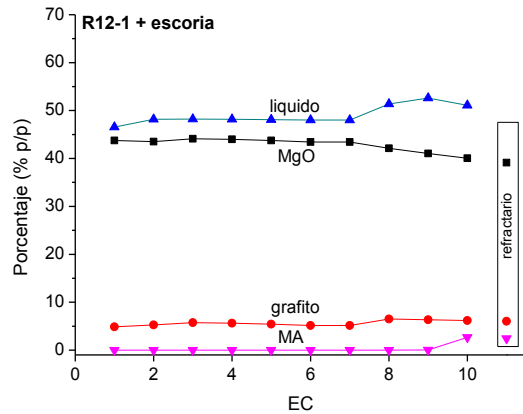
d)



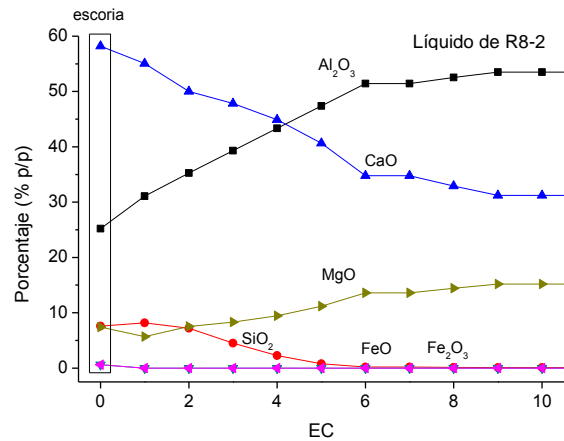
b)



e)



c)



f)

Figura III-27. Fases en equilibrio (a, b y c) y composición de los líquidos (d, e y f) durante la interacción escoria-refractario para los materiales MgO-C.

La composición de los ladrillos sin antioxidante, teniendo en cuenta sólo los componentes mayoritarios, tiene buena compatibilidad con el líquido que se forma a

1600°C, por eso se observa la persistencia de la fase líquida en cada etapa de la simulación. Además, no se observa la formación de nuevas fases sólidas por reacción del material refractario con los componentes de la escoria; esto hace suponer que el mecanismo de corrosión es directo, es decir, que la disolución de la MgO en la escoria líquida se produce sin formación de sólidos intermedios.

Los estados de equilibrio del material R12-1 manifiestan diferencias respecto a los de los otros dos refractarios debido a la presencia de Al. Inicialmente, la espinela formada en el ladrillo se disuelve completamente, junto con la periclase. A medida que la escoria penetra al refractario y se satura en sus componentes, se forma espinela MA con un pequeño contenido de Fe^{+2} en solución sólida recién a partir de la etapa 9. La formación de esta fase a partir del fundido podría indicar la ocurrencia de un mecanismo de corrosión indirecto, tal como ha sido mencionado por Guo y colaboradores [Guo et al. (2007)] para el caso de la corrosión de refractarios MgO-C de la línea escoria por escorias industriales ricas en Al_2O_3 . Este mecanismo de corrosión se ha observado en las partículas de periclase del refractario AMC4 en contacto con una escoria similar a la usada en la evaluación de estos ladrillos (sección III)2. 1. 2)), alrededor de las cuales se forma una capa de espinela MA que, una vez formada, posiblemente desalentó el posterior ataque de la escoria.

En el gráfico de la Figura III-27e puede observarse que antes de la formación de espinela MA, todo el Al presente en el sistema está disuelto en el líquido como Al^{+3} ; puede considerarse que la saturación del fundido en Al_2O_3 se alcanza en la etapa 9, con un contenido de aproximadamente 55 % p/p de alúmina. Puede observarse también que el aumento del porcentaje de Al_2O_3 en el líquido (vía la disolución de la espinela) hace que la concentración de saturación de MgO aumente [Blumefeld et al. (1997); Zhang y Lee (2000), (2001)] lo cual llevaría a que el agente corrosivo sea más agresivo para el refractario.

En el sistema refractario con antioxidante, la cantidad de grafito desciende en mayor grado respecto a R8-2 y R12-2 en la primera EC (~ 21 %), pero no se pierde como CO, sino que se formarían cantidades minoritarias de algunos carburos (de Ca, Fe y Si) como fases de equilibrio.

En la Figura III-28 se grafica el cambio en la viscosidad de los líquidos formados durante la interacción escoria/refractario, para los tres materiales MgO-C (calculados por el modelo de Urbain). Se observa un incremento en la viscosidad con el aumento del número de etapas, que se debe a la variación en la concentración de los

componentes disueltos en el líquido. Este comportamiento de los líquidos formados en los tres materiales a medida que van atacando al refractario (es decir, al avanzar las etapas de cálculo) implicaría una disminución de la agresividad de la escoria, ya que reduce la capacidad de penetración. Además, la viscosidad de los líquidos formados en el material R12-1 aumenta a una velocidad considerablemente mayor (aproximadamente 10 veces) a la de los otros dos refractarios (en los que la modificación es $< 7\%$ en ECf). En los líquidos presentes en R8-2 y R12-2, el leve aumento se atribuye al pequeño incremento en el porcentaje de SiO_2 y la disminución en el contenido de CaO . El comportamiento de R12-1, por el contrario, se asocia al aumento en el porcentaje de Al_2O_3 y MgO (ya que el líquido se va empobreciendo en SiO_2). Los óxidos FeO y Fe_2O_3 tienen el efecto opuesto sobre la viscosidad, pero su concentración es tan baja en estos sistemas que su variación no la afecta.

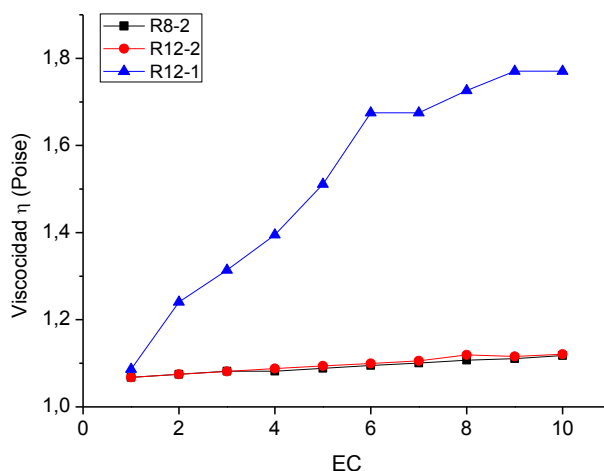


Figura III-28. Viscosidad de los líquidos formados en los cálculos de la simulación de la corrosión de los materiales MgO-C.

Teniendo en cuenta los datos que arroja la simulación termodinámica, el equilibrio en los materiales R8-2 y R12-2 se produce antes de la etapa 10 del cálculo termodinámico, mientras que para el material R12-1, el equilibrio se alcanzaría en esta EC. Tomando en cuenta el número de etapas necesarias para alcanzar el equilibrio termodinámico en el sistema escoria-refractario como una medida de la resistencia a la corrosión del material [Luz, A.P., Braulio, et al. (2011); Muñoz y Tomba Martinez (2015)], se esperaría un comportamiento similar en los refractarios R8-2 y R12-2, sin antioxidante, que serían menos sensibles que R12-1 al ataque de la escoria líquida.

Otras características del sistema que pueden indicar el grado de ataque de la escoria al refractario son el porcentaje de fase líquida presente en las etapas de cálculo y la viscosidad de la misma [Luz, A.P., Braulio, et al. (2011); Muñoz y Tomba Martinez (2015)]. Tomando como referencia la primera y la décima etapa, los sistemas correspondientes a R8-2 y R12-2 contienen un porcentaje de líquido equivalente, (42 y 44 % p/p, para EC=1 y ECf, respectivamente), menor en ambos casos al presente en R12-1 (46 y 51 % p/p). Además, la composición de los líquidos de equilibrio con los refractarios R8-2 y R12-2 es muy similar a la de la escoria original, lo cual indicaría un bajo grado de interacción; no ocurre lo mismo en el material R12-1, en el que las composiciones de los fundidos de equilibrio distan de la composición de la escoria original y por lo tanto, sugieren que ésta última sufrió una modificación importante producto del ataque al refractario. La consideración de estas diferencias reafirmaría la conclusión anterior respecto a la resistencia a la corrosión de los refractarios evaluados.

Sin embargo, a partir de la viscosidad de los líquidos de equilibrio, se pudo establecer que aquéllos presentes en los materiales R8-2 y R12-2, son menos viscosos que los formados en el sistema escoria/R12-1. Este hecho favorecería la penetración del fundido en los primeros materiales, lo cual podría contrarrestar, al menos parcialmente, el efecto positivo del menor contenido de líquido. De todos modos, como ya fue mencionado, la fase líquida supera en contenido al de los sólidos en R12-1 para todas las EC, mientras que lo contrario ocurre en los otros dos materiales.

Por otra parte, el contenido de Al en el refractario R12-1 incrementa el nivel de saturación del MgO en el fundido, haciéndolo menos resistente al ataque de la escoria evaluada, a menos que pueda formar una capa de espinela MA alrededor de los agregados de MgO y cambie el mecanismo al de corrosión indirecta.

Teniendo en cuenta los aspectos aportados por la simulación termodinámica, no resulta evidente el orden relativo de resistencia a la corrosión entre los tres materiales, debido a que no se tiene información respecto a la contribución relativa de cada uno de ellos. En el caso de que la cantidad de líquido y su similitud con la escoria original, más que su viscosidad, fueran determinantes del comportamiento a la corrosión, podría establecerse el siguiente orden en la resistencia a la corrosión: R8-2 ~ R12-2 > R12-1, al que contribuiría también el efecto negativo de la presencia de Al sobre la solubilidad de MgO.

2. 2. 3) Ensayos de laboratorio

Ensayos estáticos

En la Figura III-29 se muestran las imágenes de los crisoles ensayados en forma estática. Se puede notar que los crisoles sufrieron un importante grado de oxidación durante el ensayo, debido a la presión parcial de oxígeno del aire atmosférico (0,21 atm). Los crisoles de MgO-C ensayados no presentaron una cantidad significativa de escoria remanente, sino que sólo fue visible una fina capa adherida al interior del orificio.



Figura III-29. Crisoles de MgO-C después del ensayo de corrosión a 1600°C.

En la Figura III-30 se muestran las imágenes del corte transversal de los crisoles luego del ensayo de corrosión estático, junto con valores de desgaste; en ellas se puede ver que la escoria remanente es apenas una capa en la pared del orificio del crisol. El pequeño espesor decarburado externamente, parece seguir la tendencia que manifestaron los ensayos de oxidación en aire respecto a la resistencia de los materiales (sección II)2. 2. 6)): R8-2 ~ R12-2 > R12-1.

En la inspección de los crisoles a ojo desnudo, se puede visualizar que el material parece no haber sido afectado significativamente por la escoria durante el tiempo de ensayo, lo cual se manifiesta también en los bajos valores de desgaste ($\leq 6\%$). La baja agresividad de la escoria usada en estos ensayos fue anticipada a partir de la simulación termodinámica de su enfriamiento; se elevada basicidad (1,8) tiene un efecto determinante en esta característica [Liu et al. (2002)]. Además, el hecho de que los tres tipos de ladrillo estén formulados con un porcentaje de partículas de magnesita electrofundida mayor que el correspondiente a las sinterizadas (70:30 % p/p),

contribuye a la resistencia al ataque químico del conjunto. Por último, en este tipo de ensayos en los que no hay movimiento relativo entre el refractario y el fundido, ni reposición de la escoria, la condición de saturación se alcanza más rápidamente.

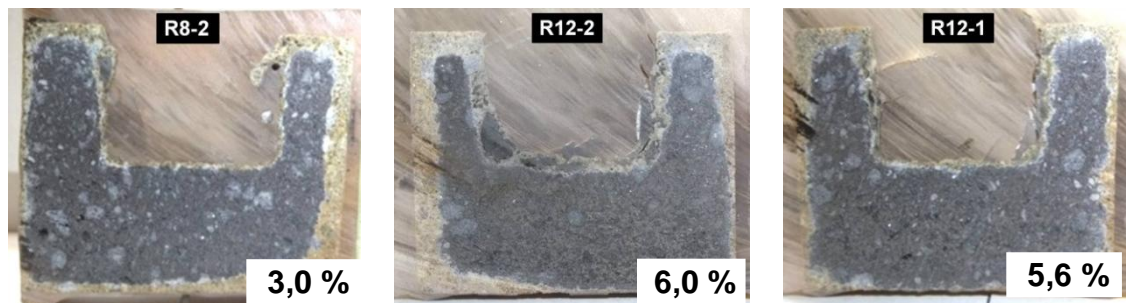


Figura III-30. Corte transversal de los crisoles MgO-C luego de los ensayos de corrosión a 1600°C y porcentaje de desgaste.

Los valores informados en la Figura III-30, dan cuenta de que el material R8-2 mostró un mejor desempeño ante la corrosión por la escoria líquida evaluada que los otros dos materiales MgO-C, que exhibieron desgastes similares. La mayor resistencia a la corrosión de R8-2 fue anticipada por la simulación termodinámica, aunque el orden de los otros dos materiales resulta contrario al esperado teniendo en cuenta estos cálculos.

Como ya fue mencionado, las principales diferencias de composición en los refractarios MgO-C que se propusieron estudiar en relación a la corrosión por escorias son: a) el contenido de grafito y b) la presencia de antioxidante. En relación al efecto de estas variables, los reportes disponibles llegan a conclusiones variadas, que en parte tienen su origen en las diferencias en las metodologías y condiciones de ensayo (sección I. 4)). De acuerdo a los resultados obtenidos en este trabajo de tesis, se puede afirmar que un aumento en el contenido de grafito de 8 al 12 % p/p en este tipo de materiales no resultó beneficioso, al menos para la resistencia a la corrosión, ya que misma se redujo en un 100 %. Pese a que la simulación termodinámica no predice un efecto de esta variable sobre la interacción escoria-refractario, una de las razones de la adición de grafito es que aumenta la resistencia a la corrosión por escorias porque reduce la mojabilidad del material por este fundido, aspecto no considerado en la simulación. Sin embargo, de acuerdo a los resultados del desgaste, la reducción de la mojabilidad que podría esperarse al disminuir el contenido de grafito no parece ser un factor determinante en la corrosión de los materiales evaluados.

El hecho de que la resistencia no sólo no mejore, sino que sea inferior en el material con mayor contenido de grafito (el doble en R8-2 respecto a R12-2, Figura III-30), no se puede atribuir a parámetros texturales, ya que R8-2 y R12-2 tienen permeabilidades muy similares (según fue inferido en la sección II)2. 2. 5)). Incluso R12-2 tiene menor porosidad aparente que R8-2, y un contenido algo mayor de poros de tamaño $< 5 \mu\text{m}$ (8 % v/v respecto a 6 % v/v), que son aquéllos en los que no pueden ingresar los fundidos siderúrgicos [Kashcheev y Semyannikov (1993)]. Además, teniendo en cuenta la discusión sobre la evolución de la porosidad a medida que aumenta la temperatura desarrollada en la sección II)2. 2. 6), se esperaría que las diferencias texturales tiendan a reducirse.

Otro factor que puede tener efecto sobre la resistencia a la corrosión es la granulometría de los refractarios, si bien no ha sido explorado en los trabajos reportados sobre ladrillos MgO-C. En el análisis de la distribución de tamaño de partículas se estableció que R8-2 tiene, en promedio, partículas más finas que R12-2 (en especial, de periclase). Como es sabido, en el proceso de corrosión de los refractarios las partículas más finas del material (que forman la matriz) son las primeras en ser atacadas, y disueltas en la escoria, posiblemente en forma completa. Si bien a primera vista este hecho podría resultar negativo, este grado más elevado de disolución de la periclase hace que la escoria se sature más tempranamente en MgO, cesando o disminuyendo el ataque a las partículas más gruesas. De ser así, esta podría ser la causa del menor desgaste determinado en el refractario R8-2.

Por último, de acuerdo al análisis de la resistencia a la oxidación de los tres refractarios, R12-2 es el que tiene mayor proporción de material sensible a ser eliminado por oxidación (MS, Tabla II-16), por lo cual el grado de degradación estructural que sufriría también sería mayor si se lo compara a R8-2 y R12-1. De acuerdo a lo establecido por algunos autores, la decarburización es uno de los procesos que más significativamente contribuye a la corrosión de los refractarios MgO-C [Akkurt y Leigh (2003); Zhang y Lee (2001)]. De ser así, el efecto más acentuado de la pérdida de carbono sobre R12-2 podría contribuir al mayor desgaste exhibido por este material comparado con R8-2.

Respecto al agregado de Al, la presencia de este antioxidante no generó una mejora en resistencia a la corrosión por la escoria líquida en las condiciones evaluadas, ya que R12-1 muestra un desempeño levemente inferior a R12-2. El análisis de los aspectos (que tienen relación con la compatibilidad química) a partir de los cuales la

simulación termodinámica permite estimar la resistencia a la corrosión de los materiales, da luz sobre las posibles razones por las que el refractario R12-1 podría exhibir un desempeño inferior frente al ataque de la escoria evaluada (mayores números de EC para llegar al equilibrio, porcentaje de líquido, entre otros).

En la etapa de caracterización se estableció que el material R12-1 tiene una mayor resistencia a la oxidación en aire que R12-2 y menos MS, lo cual implica un menor impacto de la decarburización; de acuerdo a lo discutido en párrafos anteriores, esto conduciría a un menor desgaste, contrario a lo observado experimentalmente. Además, R12-1 exhibe la menor permeabilidad, con un elevado porcentaje de poros < 5 μm (54 % v/v), de lo cual se esperaría una mayor resistencia a la penetración de la escoria líquida.

Por otra parte, los cálculos termodinámicos parecen indicar un efecto perjudicial del agregado de Al sobre la resistencia a la corrosión debido al incremento en el contenido de líquido (aunque de mayor viscosidad) y/o a una menor compatibilidad con el ladrillo, como ya fue mencionado. De acuerdo a Lee y Zhang [Zhang y Lee (2000)], la injerencia del agregado de Al debe ser considerado en conjunto con otras variables: si bien el agregado de Al retrasa la oxidación, en presencia de una escoria básica, como ya fue discutido aumenta la concentración de saturación de la escoria en MgO. De acuerdo a los resultados de desgaste, esta podría ser la razón (junto con los factores que sugiere la simulación termodinámica) por la cual el refractario con aluminio presenta el peor comportamiento. Esto también justificaría el hecho de que granulometría más fina de este refractario (sección II)2. 2. 4)) no parece tener el efecto positivo que se discutió en párrafos anteriores, posiblemente debido al mayor grado de saturación que requiere la escoria en este sistema, antes de que cese la disolución de las partículas de magnesita.

Cabe mencionar que el crisol del material R12-2 exhibe una zona de reacción en la que se observan burbujas. Tal como fue mencionado para el caso del refractario AMC4, éstas se forman en el líquido debido a la evolución de gases a temperaturas > 1350°C, aproximadamente. En este caso, los procesos involucrados sería, principalmente, la reducción carbotermal de la magnesita, la formación de espinela (por ciertos mecanismos) y la oxidación (directa o indirecta) del grafito. Es posible que la formación de burbujas en R12-2 se haya visto favorecida respecto a los otros dos materiales ya que tiene más grafito disponible (respecto a R8-2), más fácilmente oxidable (respecto a R12-1).

En las Figura III-31 se muestran las imágenes obtenidas por MEB de la interfase escoria-refractario de los tres materiales MgO-C.

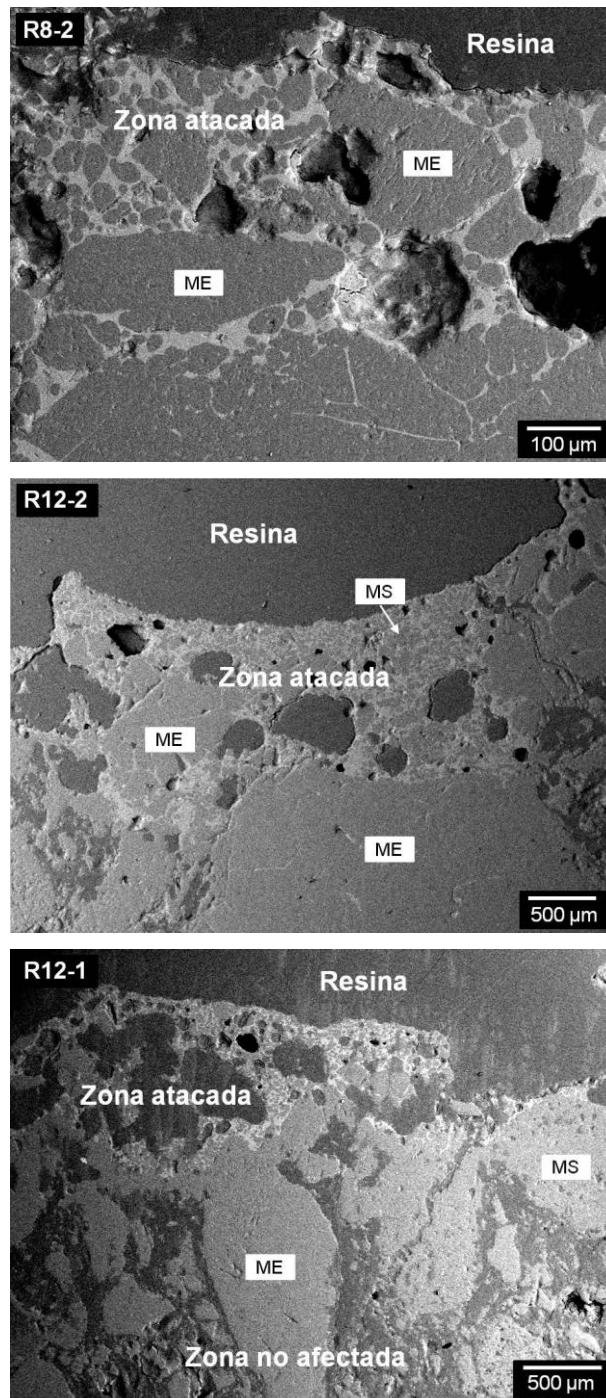


Figura III-31. Imágenes de MEB de la interfase escoria-refractario luego de los ensayos de corrosión estática de los materiales MgO-C.

(ME: magnesia electrofundida; MS: magnesia sinterizada; 'Resina' indica la usada en el embutido)

En todos los casos se puede visualizar claramente una zona reaccionada, donde se observa: la penetración de la escoria en el material, la pérdida de la matriz (que es la que ocupaba anteriormente el espacio entre agregados) por decarburización y disolución de las partículas más finas de periclase y espinela (en R12-1), y el desprendimiento y penetración por borde de grano de las partículas de MgO, tal como ha sido previamente reportado [Guo et al. (2007); Zhang y Lee (2001)].

Estos procesos ocurren simultáneamente cuando la escoria líquida entra en contacto con el material, dependiendo de las condiciones de temperatura, presión atmosférica y composición del sistema refractario/escoria. Las imágenes de microscopía evidencian la separación de las partículas de MgO en partes redondeadas, más pequeñas, dispersas en la zona de reacción, tal como fue observado en el trabajo de Pierard y col. [Pierard et al. (1998)]; rodeando todas estas partículas, se observa una fase más clara, que corresponde a la escoria alterada por la reacción con el refractario. Esto indica que dentro de la zona de reacción, en regiones entre las partículas más gruesas de MgO ($\geq 100 \mu\text{m}$) donde en el material original se localizaba la matriz, hubo penetración y reacción con la escoria. Se supone que las partículas más pequeñas se disolvieron parcial o completamente en el fundido; de acuerdo a lo predicho en la simulación termodinámica, también se habría disuelto la espinela que se formó en esta región en el refractario R12-1 (a partir de temperaturas superiores a los 1000°C según lo inferido del análisis térmico de los materiales originales).

El ataque de las partículas de magnesita, tanto sinterizadas como electrofundidas, e independientemente de su tamaño, ocurre porque la escoria fundida ingresa por los bordes de grano [Brandaleze et al. (2005); Guo et al. (2007); Kasimagwa et al. (2014)], debido a que la segunda fase (principalmente CMS ó C_5MS_2 , de acuerdo a lo establecido en la sección II)2. 2. 2)) es más reactiva. Este proceso provoca la separación de las partículas en fragmentos más pequeños, o incluso en granos. El redondeo de las partículas se debe en parte al proceso de disolución, ya que las irregularidades tienen mucha superficie y por eso la geometría tiende a ser circular durante el proceso de disolución [Lee y Zhang (1999)]. De acuerdo a lo ya establecido [Kasimagwa et al. (2014)], la disolución de la periclase es un proceso controlado por difusión. La pérdida de las partículas de magnesita que son disueltas en el fundido, o bien que se desprenden del material, es la principal causa del desgaste que se determina en los crisoles ensayados.

La pérdida del grafito y el carbono residual presentes en la matriz no se produce por disolución, tal como fue anticipado por la simulación termodinámica, sino por procesos oxidativos. La oxidación del carbono en los ladrillos MgO-C se puede llevar a cabo por los mismos procesos mencionados en el caso de los ladrillos AMC: a) reacción con el oxígeno del aire, b) reducción carbotermal de la MgO y c) reacción con algunos componentes de la escoria. Se considera que la contribución de cada uno de estos tres mecanismos en las condiciones del ensayo estático, no fue equivalente. En el caso de la oxidación directa, las mismas restricciones comentadas en el caso de los refractarios AMC4/AMC1 se aplican en este caso, concluyendo que su contribución fue limitada debido a la interposición de la escoria entre el material y el aire. Por otra parte, no fue detectado por MEB/EED ningún metal como tal en la interfase escoria/refractario en ninguno de los materiales ensayados, lo que lleva a concluir que, de haberse oxidado por esta vía, la proporción de carbono que se perdió fue muy poco significativa. Por su parte, la simulación termodinámica tampoco predice como fases de equilibrio metales líquidos en estos sistemas a 1600°C.

Finalmente, el proceso que parece contribuir más significativamente a la pérdida de carbono en la interfase escoria/refractario en los materiales ensayados es la reducción carbotermal de la MgO. Su ocurrencia a temperaturas superiores a 1400°C fue propuesta en el análisis de los cálculos termodinámicos de la evolución térmica de cada uno de los refractarios y en las condiciones de los ensayos de resistencia a la oxidación. Este mecanismo de decarburación y formación de la capa densa de magnesita producto de la re-oxidación del Mg(g), superpuesto al ataque de la escoria ha sido reportado en condiciones térmicas similares a las del ensayo estático (1600°C) [Bavand-Vandchali, Sarpoolaky, Golestani-Fard, y Rezaie, H. R. (2009); Guo et al. (2007); Zhang y Lee (2001)]. Sin embargo, no se observó la formación de esta capa en la interfase escoria/refractario para ninguno de los materiales evaluados. Esto podría sugerir que dicha capa, de haberse formado, fue atacada por la escoria, o bien que no se hayan satisfecho las condiciones para su formación (en especial, la presión parcial de O₂ requerida).

Como se observa en las imágenes de la Figura III-32, hay presencia de poros en la zona atacada por la escoria. Estos poros, que pueden haber sido burbujas mientras la escoria fue líquida, se deben a la formación de gases, como se mencionó anteriormente, principalmente de CO y/o CO₂ producidos por alguno de los mecanismos ya nombrados. Si bien la formación de estos poros durante el tratamiento térmico favorecería el ingreso del fundido, en éstos también se genera una

sobrepresión que puede hacer que el material resista mejor a la infiltración [Guo et al. (2007)].

Según los resultados de los cálculos termodinámicos, no se formarían nuevas fases sólidas por reacción entre el líquido y el refractario a 1600°C, a excepción de la espinela MA en el refractario R12-1, y algunos carburos minoritarios. Sin embargo, en varios trabajos publicados se reporta la formación de sólidos de diferente naturaleza en la zona de reacción, debido a la corrosión de refractarios MgO-C por escorias siderúrgicas en el rango de 1400 a 1700°C [Li et al. (2012a); Luz et al. (2013); Zhang y Lee (2001)]: espinela MgFeO_4 , hierro metálico, monticellita (CaMgSiO_4 , CMS), akermanita ($\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$, C_2MS_2), forsterita (M_2S), CMS_2 , anortita (CAS_2), entre los principales. Algunas de estas fases pueden haberse formado durante el enfriamiento del sistema.

Con el objetivo de analizar este aspecto en las muestras corroídas, se llevó a cabo la identificación de las fases presentes en la zona atacada por la escoria por MEB/EED. Para orientar este proceso, se llevaron a cabo algunos cálculos termodinámicos adicionales. Por un lado, se realizó la simulación del enfriamiento del líquido obtenido en la última EC (10) de los sistemas R8-2-escoria y R12-1-escoria, teniendo en cuenta que las fases sólidas presentes en la zona de reacción pueden haberse formado a temperaturas inferiores a 1600°C. Las composiciones del último líquido de la simulación de la corrosión de los materiales R8-2 y R12-2 son muy similares, por lo que sólo se simuló el primero, como representativo de los dos casos. Además, considerando que, como se mencionó anteriormente, el ataque a las partículas de periclasa se produce por la infiltración de los bordes de grano, se simuló el estado de equilibrio termodinámico de un sistema simplificado formado por 100 g de escoria y 100 g de las segundas fases identificadas en las partículas de magnesia (CMS y C_5MS_2), en forma separada.

Las fases sólidas en equilibrio a temperaturas < 1600°C de los líquidos de la décima EC se presentan en la Tabla III-21. Las fases que resultan estables durante el enfriamiento del líquido de los materiales R8-2 y R12-2, exhiben un mayor grado de coincidencia con las del enfriamiento de la escoria (Tabla III-19) que aquéllas del líquido presente en R12-1. Esto es una consecuencia de la similitud entre la composición del líquido de los materiales sin aluminio con la de la escoria, contrario a lo que ocurre en el material R12-1 (Figura III-27). La espinela MA tampoco resulta una fase de equilibrio durante la solidificación de los líquidos de R8-2 y R12-2, tal como

ocurre en la simulación del contacto escoria-refractario; análogamente, este sólido sí es estable durante el enfriamiento del líquido de R12-1.

Tabla III-21. Fases sólidas formadas durante del enfriamiento del líquido presente en la EC=10 de la simulación del sistema escoria/refractario-.

Material	T (°C)	Porcentaje (% p/p)						
		CaO	MgO	MA	C ₃ A	C ₂ S	C ₃ MA ₂	C ₃ MS ₂
R8-2	1000	6,6	0,4	-	-	28,7	62,2	0,3
R12-2	1300	-	1,9	-	21,8	28,7	45,6	-
R12-1	1000	-	1,5	22,1	-	0,3	76,2	-
	1300	-	1,5	22,2	-	0,3	76,1	-

Las fases en equilibrio producto de la reacción de la escoria con las segundas fases predominantes en las partículas de MgO sinterizadas y electrofundidas a 1600°C se informan en la Tabla III-22; en la Tabla III-23 se reporta la composición del líquido formado. El contacto de estas segundas fases con la escoria forma más cantidad de líquido (~ 80 % p/p) que la original (50 % p/p), lo cual indica que es una zona fácilmente atacable por la escoria utilizada. La menor cantidad de líquido formado en el sistema escoria/CMS (que es el que predomina en la magnesia sinterizada) y su menor basicidad predicen una mejor compatibilidad con la escoria que la que tendría la fase C₅MS₂. De acuerdo a estos resultados, la segunda fase de las partículas sinterizadas sería menos atacable desde el punto de vista puramente químico que aquéllas predominantes en las partículas electrofundidas (sin considerar aspectos de la microestructura, que son las que determinan la mayor resistencia a la corrosión que presentan en realidad estos últimos). Respecto a la viscosidad de los líquidos, durante el ataque a la fase CMS se genera un líquido de mayor viscosidad que el que se origina en el caso de C₅MS₂; esto también contribuiría a que la segunda fase del agregado sinterizado tuviera una resistencia mayor al ataque de la escoria fundida.

La simulación termodinámica predice que por reacción de las segundas fases con la escoria se van a formar nuevos sólido ya desde el inicio de la interacción (sólo fue simulada la primera EC). La principal diferencia entre los dos sistemas simulados reside en la presencia de CaO libre en el equilibrio cuando la fase C₅MS₂ es atacada,

producto de la elevada proporción de este componente en la composición de ternaria. En ambos sistemas, la simulación termodinámica predice la formación de hierro como otra fase líquida en equilibrio termodinámico, aunque en muy baja proporción.

Tabla III-22. Fases en equilibrio durante el ataque de la escoria a las segundas fase de las partículas de MgO (1600°C).

Segunda fase	Porcentaje (% p/p)				
	Líquido	C ₂ S	CaO	MgO	Fe _(l)
CMS	80,4	9,9	0	9,7	9E-4
C₅MS₂	73,8	9,2	12,6	4,2	9E-4

Tabla III-23. Composición de los líquidos.

Segunda fase	Componente (% p/p)					Viscosidad (Poise)
	CaO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	MgO	FeO/Fe ₂ O ₃	
CMS	51,0	15,8	24,3	8,5	0,3	1,64
C₅MS₂	58,2	17,2	19,3	5,0	0,4	1,48

Basicidad (CaO/SiO₂+Al₂O₃): CMS=1,3; C₅MS₂=1,6.

En la Figura III-32 se muestran imágenes de la zona de la interfase refractario/escoria de los tres materiales, con la señalización de algunas de las fases identificadas en el análisis por MEB/EED; el aspecto de esta región fue similar en los tres refractarios MgO-C. En la Tabla III-24 se resumen las fases detectadas para los tres materiales MgO-C en los diferentes puntos analizados. Para esta identificación se tuvieron en cuenta los resultados de las diferentes simulaciones termodinámicas realizadas (enfriamiento de la escoria, interacción escoria/refractario, enfriamiento del líquido de la última EC y el ataque a las segundas fases de las partículas de magnesia) y datos reportados en ensayos y materiales similares. Las fases cuya asignación no fue confiable se acompañan o se indican con un signo de interrogación. En el caso del refractario R12-1, esto ocurrió en varios de los puntos de análisis. Además, en la tabla

se indican aquéllas fases que son anticipadas como fases estables en alguna de las simulaciones realizadas, y aquéllas que no lo son.

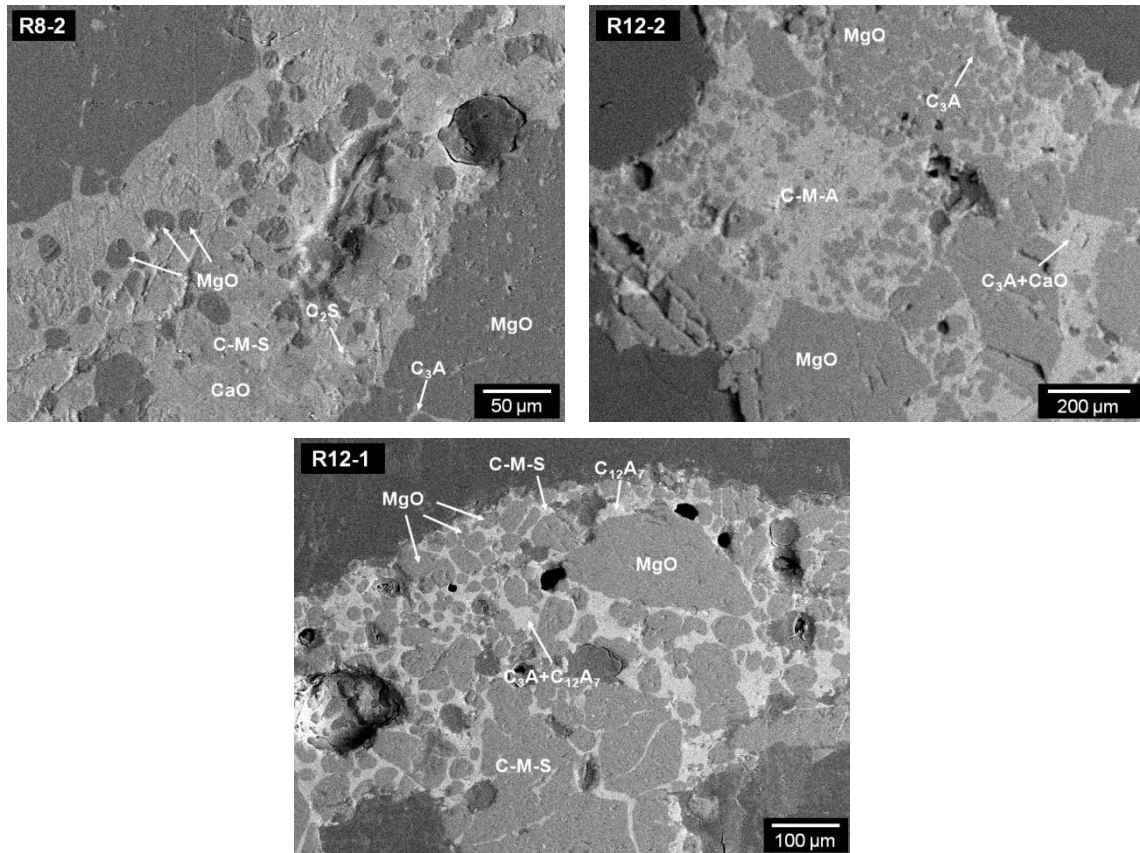


Figura III-32. Identificación de fases en la zona de reacción de los materiales MgO-C.

De acuerdo a los resultados de la Tabla III-24, las simulaciones llevadas a cabo resultan útiles en la identificación de fases presentes en la interfase escoria/refractario, ya que la mayor parte de las composiciones analizadas corresponde a algunas de las fases estables anticipadas por los cálculos termodinámicos. Con algunas pocas excepciones, las fases identificadas difieren de las que han sido previamente reportadas.

El sólido que claramente aparece en los tres materiales es la celita; comparando con los datos de la simulación, lo más probable es que esta fase se forme durante el enfriamiento, ya sea a partir de escoria aún sin reaccionar, o del fundido alterado por la interacción con el refractario (esta fase está predicha en el enfriamiento del líquido en equilibrio de EC=10 en los materiales sin antioxidante). La presencia de CaO y MgO libres fue evidente en varios puntos de análisis de R8-2 y R12-2. En ambos

casos, los óxidos pueden haberse formado por reacción de las segundas fases de las partículas de magnesia, que son los primeros puntos de ataque, o bien pueden haber solidificado durante el enfriamiento. Por su parte, el silicato cálcico identificado en la interfase fue anticipado como fase de equilibrio en todas las simulaciones, por lo que puede haberse formado a la temperatura del ensayo, o bien durante el enfriamiento del sistema.

Tabla III-24. Fases identificadas por MEB/EED en la interfase escoria/refractario para los materiales MgO-C (en las fases de equilibrio se indica la simulación en la que aparecen).

Condición	Fases	R8-2	R12-2	R12-1
De equilibrio	CaO ^{(1)(2a)(3b)}	✓	✓	✓?
	MgO ⁽¹⁾⁽²⁾⁽³⁾	✓	✓	✓
	C₃A ^{(1)(2a)}	✓	✓	✓
	C₂S ⁽¹⁾⁽²⁾⁽³⁾	✓	✓	✓?
	MA ^(2b)	??		
	CMA ⁽¹⁾			?
	C₃MA₂ ⁽²⁾		✓	?
	C₃MS₂ ^{(1)(2b)}	✓		
De no-equilibrio	C₂MS₂	✓		
	CAS₂/C₂AS		?	
	C₁₂A₇			?

⁽¹⁾Enfriamiento de la escoria

⁽²⁾Enfriamiento del líquido de la EC=10; a: R8-2/R12-2; b: R12-1

⁽³⁾Interacción escoria-CMS/C₅MS₂; a: CMS; b: C₅MS₂

Como se observa en la Tabla III-24, algunos puntos de análisis por EED arrojaron composiciones ternarias cercanas a algunas fases de equilibrio, y otras de no-equilibrio. No se descarta que tales composiciones se traten en realidad de mezclas de otras fases diferentes a las indicadas. Por otra parte, a diferencia de lo que predice la

simulación termodinámica, al menos para R12-1, la espinela MA no fue identificada categóricamente en ninguno de puntos ni materiales ensayados.

Otra característica que presentó el refractario R12-1 es que los puntos de análisis por EED tuvieron una relación $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CaO}$ más elevada debido al aporte del Al, que indicaban la ausencia de CaO libre, en clara oposición con lo ocurrido en los otros dos materiales. Más aún, la composición de algunos puntos sugería que además de C_3A se estaba formando un aluminato con mayor proporción de alúmina, que podría ser la mayenita (C_{12}A_7); esta fase, que no es anticipada por ninguna de las simulaciones, fue detectada por DRX en la escoria (Figura III-26). Las características de la zona reaccionada de R12-1 indicarían un estado final más alejado del equilibrio termodinámico, en comparación a los otros dos refractarios; una posible causa de este alejamiento podría ser la mayor viscosidad que adquiere el fundido que se va formando en este sistema (según resulta de los cálculos termodinámicos), que dificultaría la difusión y mezcla de las especies. A pesar de las diferencias de desgaste, en la interfase escoria/refractario tanto en R8-2 como en R12-2 se identificaron claramente fases sólidas presentes en estados de equilibrio (de carácter más o menos local) que podrían darse durante la estancia a la temperatura del ensayo o en el enfriamiento.

El análisis de la interfase escoria/refractario permite confirmar que el mecanismo de corrosión de las partículas de periclasa fue directo en los tres materiales MgO-C materiales, incluso en R12-1 que, de acuerdo a los datos de la simulación termodinámica, podría darse un mecanismo indirecto por la cristalización de espinela a partir del fundido. Sin embargo, no fue observada la formación de MA en el material R12-1, ni siquiera en forma de cristales aislados en la zona de reacción. Este hecho confirma que la incorporación de antioxidante de Al no produjo en este caso el efecto positivo reportado por otros autores [Hunold (2002)].

Para comprender la baja probabilidad de formación de la fase espinela en los sistemas refractario/escoria evaluados, como evidenció el análisis de la interfase en los tres materiales, se analiza el diagrama de fases $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-MgO-SiO}_2$ con 25 % p/p de Al_2O_3 (Figura III-33), que representa aproximadamente las proporciones de estos componentes en el sistema global (escoria+refractario). En el diagrama se ubican dos puntos nombrados como A y B, cuya composición corresponde a la escoria utilizada (despreciando los componentes minoritarios) y a la de los tres refractarios (tomados como 100 % p/p de MgO), respectivamente. Para la localización de la composición de

estos últimos no se consideró al grafito, por su baja reactividad con la escoria y porque se pierde por otras reacciones, ni al Al en R12-1. Se puede ver que la línea de conexión AB no cruza el campo de cristalización primaria de la fase espinela a ninguna temperatura, y las composiciones sobre esta recta están fuera de los triángulos de compatibilidad que la incluyen. Por estos motivos, sería poco factible la observación de espinela MA alrededor de las partículas de MgO, menos aún formando 'clusters' o zonas continuas. En cambio, el análisis de la línea de conexión AB muestra que la formación de silicatos de calcio sí es factible, como fue corroborado en los análisis por MEB/EED.

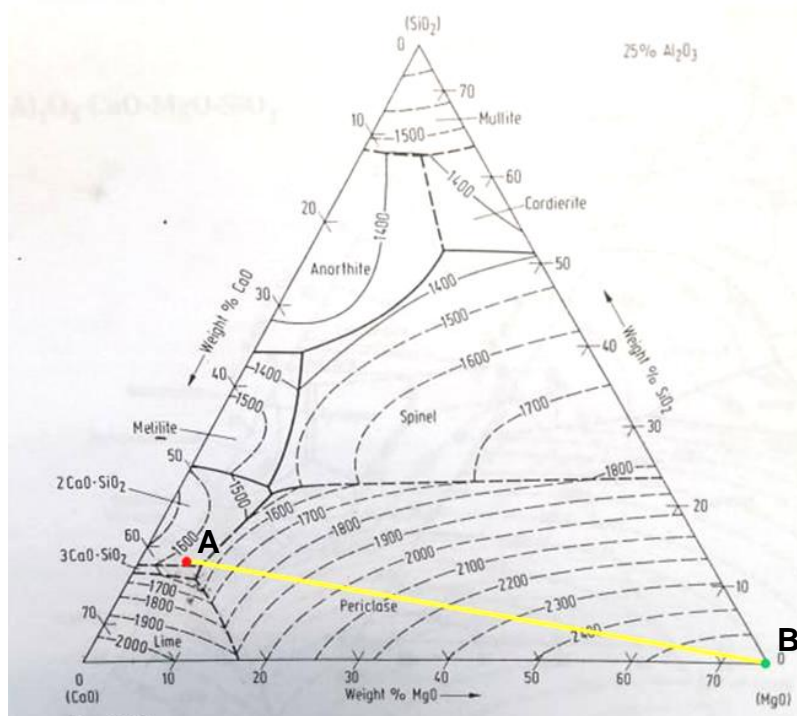


Figura III-33. Diagrama de equilibrio de fases condensadas $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-MgO-SiO}_2$ (25 % p/p de Al_2O_3).

Teniendo en cuenta los datos de la Tabla III-24, donde se detecta la presencia de sólidos que corresponden a estados de equilibrio de los sistemas escoria+CMS/ C_5MS_2 con bastante frecuencia, se corrobora que la segunda fase de los agregados de magnesia es un canal para la entrada de la escoria debido a su alta susceptibilidad al ataque de este líquido. Esto llevaría luego al desprendimiento de fragmentos o granos de MgO y su disolución en el fundido; sin embargo, esta etapa es más lenta (en términos de tiempo o de grado) debido a la buena compatibilidad de la escoria con la magnesia (en especial en los materiales sin antioxidante), ya que tiene un contenido

de MgO cercano al de saturación, lo cual reduce la fuerza impulsora para que se lleve a cabo la disolución. Sin embargo, la disolución de la periclase ocurre aunque la escoria esté saturada en MgO, tal como ha sido previamente reportado [Guo et al. (2007)].

Mecanismo de corrosión de refractarios MgO-C en condiciones estáticas

Análogamente a cómo se elabora el mecanismo para los refractarios AMC ensayados en condiciones estáticas, se propone una serie de etapas para el proceso de corrosión en los refractarios MgO-C. Más aún, se considera que varias de las etapas propuestas para los primeros tendrían lugar en los segundos: P1, P2, y P5. Por este motivo, sólo se describen a continuación aquéllas que tendrían lugar de manera diferente durante el proceso de corrosión estática de los materiales MgO-C por la escoria evaluada, a 1600°C:

P3) En el material R12-1 se produce la fusión del aluminio metálico a 660°C que, a causa de la escasa presión de oxígeno en la interfase refractario/escoria podría transformarse más tarde a carburo de aluminio (Al_4C_3).

P4) A 1100°C se inicia la formación de espinela, que también puede alterar la porosidad del refractario. En este rango de temperaturas pueden ocurrir descomposiciones de los carbonatos (de Ca y Mg) presentes en la escoria [Moliné et al. (2018)]

P6) La reducción carbotermal de la magnesia se inicia alrededor de los 1400°C; este proceso genera la decarburización en la interfase refractario/escoria, debilitándola, y haciendo al material más susceptible al ingreso del fundido. Es posible que este proceso avance más rápidamente en los materiales sin antioxidante, ya que la presencia de Al podría inhibir la reducción carbotermal de la MgO. Por otra parte, cuanto mayor es la proporción de carbono (R12-2 respecto a R8-2), más elevado es el grado en el que se debilita el material como consecuencia de la pérdida de este componente.

P7) Simultáneamente, a medida que el fundido se hace menos viscoso, comienza el ataque a la matriz del material refractario, donde se encuentran las partículas más finas de MgO. Esto ocurrirá hasta que se alcancen los 1600°C y durante la permanencia a esa temperatura. El mecanismo de ataque consiste en la penetración

del fundido por los bordes de grano de las partículas de MgO, donde se encuentran fases que son susceptibles a reaccionar con este líquido. Esta reacción genera más líquido aún, que puede seguir penetrando las propias partículas, hasta separarlas en fragmentos más pequeños. Además, las partículas de periclase se disuelven superficialmente en el fundido MgO, por lo que comienzan a redondearse. En el caso de las partículas más finas es muy posible que la disolución sea total. El mecanismo de corrosión de la periclase en este caso es directo, sin formación de productos sólidos intermedios durante la permanencia a alta temperatura. En el material R8-2, debido a la mayor proporción de finos de periclase, se alcanzaría más rápidamente la saturación del líquido. En el material R12-1, se produce también la disolución de la espinela que se formó anteriormente; producto de este proceso, el líquido que se formaría en este material tiende a ser más viscoso que en los otros dos refractarios.

P8) A medida que progresa el ataque a la matriz, el fundido también entra en contacto con los agregados de magnesia, más gruesos; el mecanismo de ataque es básicamente el mismo que para los finos de la matriz. Sin embargo, en el caso de los agregados es más probable que la disolución sea sólo parcial; el desgaste del refractario también ocurre por desprendimiento de los agregados.

P9) En el caso de persistir grafito en la interfase con la escoria, podría ocurrir su oxidación extrínseca con los componentes más oxidantes del fundido, como $\text{Fe}^{+2/+3}$, $\text{Cr}^{+2/+3}$ y Mn^{+2} , aunque la baja concentración de estas especies limitaría la ocurrencia de este proceso a gran escala.

P10) A medida que el líquido presente en el sistema se satura en los componentes del refractario, la corrosión se hace cada vez más lenta, hasta que se detiene cuando se alcanza la compatibilidad entre el líquido remanente y el sólido (siempre que la duración del ensayo fuera suficiente). Los materiales sin Al tienen la capacidad de saturar más rápido la escoria en MgO y alcanzar la condición de compatibilidad con el líquido; por su parte, el material R12-1 enriquece al fundido de Al_2O_3 con un consecuente aumento de la solubilidad del MgO, que lo hace más agresivo. Por otra parte, durante todo el proceso de disolución de las partículas sólidas del refractario, la viscosidad y la composición del fundido se van modificando; el incremento en la viscosidad producto de estos cambios también favorece la ralentización de la corrosión.

P11) Recién durante el enfriamiento se produce la cristalización de la mayor parte de los sólidos que se localizan en la interfase: C_3A , CaO , MgO , C_2S , $C_{12}A_7$ y a algunas fases ternarias. No se descarta que a la temperatura del ensayo puedan haberse formado algunas fases en los bordes de grano, producto de la reacción de la escoria con las segundas fases presentes en esta región.

Ensayos dinámicos

En la Figura III-34 se observan imágenes de las probetas antes y después del ensayo de corrosión por inmersión. Las barras ensayadas exhiben muchos aspectos en común con las de los refractarios AMC. En este caso, se observó un marcado desgaste de la probeta de R8-2. Además, no se descarta que en la zona de color claro contigua al cuello, se haya formado MgO blanca, por re-oxidación del Mg (g) producto de la reducción carbotermal de la periclasa.

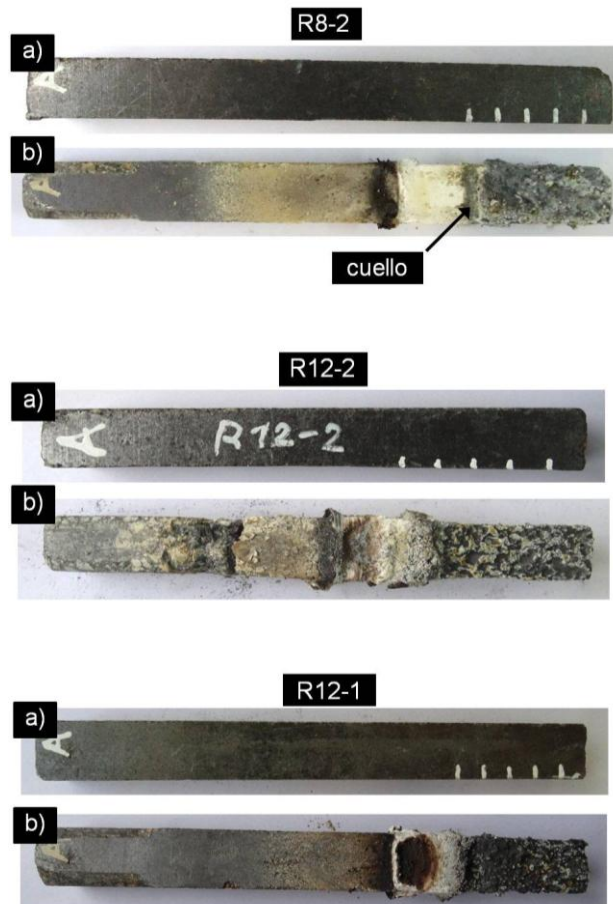


Figura III-34. Barras de los materiales MgO-C antes (a) y después (b) del ensayo de inmersión a 1600°C .

En la Figura III-35 se muestran las secciones transversales de las barras ensayadas usadas para determinar el desgaste, de acuerdo a lo establecido en la sección III)2. 1. 2), que se reporta en la Tabla III-25. Además, en la tabla se informan los valores de las áreas inicial (calculada a partir de medición directa de las dimensiones de la sección

transversal antes del ensayo) y final (estimada por análisis de imagen del corte transversal de cada probeta realizado a ~2,5 cm del extremo inferior sumergido).



Figura III-35. Corte transversal de las barras de MgO-C después del ensayo de inmersión a 1600°C (a ~2 cm de la punta).

Tabla III-25. Desgaste de los materiales MgO-C en el ensayo de inmersión (1600°C).

Material	Área inicial (mm ²)	Área final (mm ²)	Desgaste (%)
R8-2	430,1	443,7	~0 (3)
R12-2	494,9	398,9	19
R12-1	465,2	428,4	8

De acuerdo a los valores de la Tabla III-25, el material R8-2 habría sufrido un desgaste casi nulo. En realidad, el análisis arrojó un valor positivo del desgaste (entre paréntesis en la tabla), lo cual no sería coherente con la propia definición de este término. Por ese motivo, y teniendo en cuenta el error asociado a la determinación del área final, para lo cual es necesario definir visualmente, a criterio del observador, la interfase entre el refractario y la escoria remante sobre la imagen, se consideró que el desgaste de este material es muy pequeño, o casi nulo. Además, el hecho de haberse observado una cantidad significativa de escoria adherida a la superficie de la barra ensayada de R8-2 podría dificultar la localización visual de la interfase, y compensar el efecto del desgaste. De todos modos, que no haya pérdida significativa de material refractario no implica que no haya habido penetración de la escoria (que en estos

casos es difícil de establecer visualmente por el color del ladrillo); es más, es posible que la penetración del fundido tienda a expandir a la estructura del refractario, contraponiéndose a la pérdida de material.

Al igual que lo obtenido en los ensayos de corrosión estática, los valores del desgaste muestran que, a pesar de la incertidumbre en su determinación, R8-2 resultó el material que mejor resiste a la corrosión en las condiciones evaluadas. Contrariamente, el refractario R12-1 mostró una resistencia a la corrosión mucho mayor que R12-2 en condiciones dinámicas. El grado en que los refractarios fueron corroídos tampoco sigue el orden estimado sobre la base de la información surgida de los cálculos termodinámicos. Las diferencias de desgaste entre los materiales también se manifiestan en las imágenes de la Figura III-35: se aprecia que la sección de R12-2 presenta bordes irregulares, lo cual indica que perdió integridad debido al desprendimiento de material durante el ensayo, mientras que en el caso de R8-2 y R12-1, las secciones se asemejan más a la forma del rectángulo original.

La comparación entre los materiales ensayados permite afirmar que en condiciones dinámicas, el aumento en el contenido de grafito no contribuyó a mejorar la resistencia al ataque de la escoria, sino que tuvo el efecto contrario, mientras que la presencia de antioxidante favoreció la resistencia a la corrosión. Un razonamiento análogo al desarrollado en la discusión de los resultados del ensayo estático lleva a conclusiones similares: a) los parámetros texturales originales (porosidad aparente, tamaño de poros y permeabilidad) no parecen ser las características determinantes de la resistencia a la corrosión dinámica de estos materiales, ni aun considerando cómo se modifican por efecto de la temperatura y b) es posible que el efecto de la mayor proporción de partículas de magnesia más finas presentes en R8-2, más susceptibles de ser atacadas por el fundido, sea en parte la causa de su mejor comportamiento, y por la misma razón. De ser así, es posible que la penetración del fundido vía la disolución de las partículas más finas de la matriz predomine sobre la pérdida de material por erosión en R8-2, resultando en el bajo valor de desgaste determinado para este material.

Sin embargo, además del movimiento de la escoria respecto al refractario, hay otro aspecto que distingue las metodologías de los ensayos de crisol y de inmersión. A diferencia del ensayo estático, en el dinámico la temperatura del sistema aumenta sin contacto entre el refractario y la escoria, las transformaciones internas del material van a tener lugar inevitablemente al aumentar la temperatura. Por otra parte, al no haber

efecto protector de la escoria mientras la probeta alcanza la temperatura del ensayo, la oxidación directa del carbono por el oxígeno presente en la atmósfera del horno puede tener un papel importante sobre el estado de la superficie del refractario que va a entrar en contacto con la escoria líquida. La otra vía por la que se va a decarburizar la barra es la reducción carbotermal; como ya fue mencionado en el análisis de los ladrillos AMC, las condiciones que la favorecen se darían en mayor grado en el interior de la barra más que en la periferia (donde la presión parcial de O_2 es mayor).

El estado de la superficie de cada refractario al momento de entrar en contacto con la escoria líquida que va a tener efecto sobre cómo interaccionan ambas partes. De acuerdo a lo discutido en el párrafo anterior, este estado va a tener estrecha relación con el desempeño de los materiales frente a la oxidación. En este sentido, hay dos aspectos a analizar: por un lado, la velocidad a la que se pierde material durante la oxidación, y por el otro, qué efecto tiene esa pérdida sobre la integridad del refractario. El análisis de la resistencia a la oxidación de los materiales MgO-C estudiados permitió establecer que el material R12-1 es el más resistente, seguido de R12-2 y en el otro extremo, R8-2. Sin embargo, la proporción de componentes que pierden (MS), y en consecuencia, el grado de debilitamiento de la estructura es mayor en R12-2, que tiene más grafito por unidad de volumen que R8-2, sin el beneficio que otorga la presencia del Al en R12-1.

Cuanto más debilitada esté la capa superficial de la barra por la pérdida de carbono, mayor será el efecto de la escoria líquida, ya que será más factible arrastrar las partículas y además, penetrar más fácilmente al interior del material al tener más vías de acceso, y/o más abiertas. Esto justificaría la menor resistencia exhibida por R12-2; en el caso de R12-1, el efecto positivo del Al sobre la resistencia a la oxidación explicaría el mejor desempeño de este material respecto a R12-2. Además, el Al podría reducir la pérdida de componentes vía reducción carbotermal, como ya ha sido discutido, y transformarse en espinela, con los beneficios asociados a su formación.

La pérdida de grafito en las capas superficiales deja más expuesto al material a la penetración del fundido, pero además aumentaría la mojabilidad de la escoria líquida, tal como han señalado Akkurt y Leigh [Akkurt y Leigh (2003)]. Sin embargo, de acuerdo a lo discutido en la sección anterior, el efecto del contenido de grafito sobre la mojabilidad no parecería ser determinante en los materiales estudiados.

Los cortes transversales de las probetas después de ensayo (Figura III-35) no exhiben una decarburización evidente. Este hecho da sustento al escenario planteado en

párrafos anteriores, ya que, de ser así, la capa decarburada durante el calentamiento habría sido removida por la escoria que está en movimiento respecto al material. A partir de ese momento, la presión de oxígeno pasa a ser muy baja en la interfase debido a la presencia de la escoria, y el sistema estaría en una condición similar a la del ensayo estático; la velocidad de formación de la capa decarburada sería relativamente lenta, mientras que la velocidad de remoción sería más rápida, debido en parte a la rotación de la barra respecto al fundido.

Por otra parte, a diferencia de los ensayos estáticos, no hay evidencias de formación de burbujas en la interfase escoria/refractario de las muestras ensayadas por inmersión. Esto también sustenta la hipótesis de que los procesos de formación de gases se llevaron a cabo, principalmente, antes de que el refractario entre en contacto con la escoria (pirólisis de la resina y oxidación directa del grafito y carbono residual). Por otra parte, la movilidad forzada del fundido también puede haber colaborado para que las burbujas que se hubieran formado posteriormente, en menor proporción, hayan sido fácilmente removidas.

Debido al movimiento forzado del fluido respecto al refractario, la remoción de material por arrastre (erosión) es un mecanismo efectivo, sobre todo en el caso de que la liga entre las partículas esté debilitada. Como se mencionó para los refractarios AMC, se considera que las partículas que tienen más chances de ser erosionadas son aquellas con tamaños superiores a 100 μm , aproximadamente. Como fue establecido en la caracterización de estos materiales, R12-2 presenta partículas más gruesas en ese rango de tamaños que los otros dos refractarios, lo cual podría hacerlo más resistente a la erosión. Sin embargo, teniendo en cuenta los valores de desgaste, el efecto de la pérdida de material carbonoso por oxidación, que debilitó la unión entre partículas facilitando su remoción, fue más determinante del comportamiento de R12-2.

El análisis por MEB/EED llevado a cabo en los tres materiales, puso en evidencia las características de la corrosión en condiciones dinámicas, como se muestra en las imágenes de la Figura III-36: se puede observar una fuerte degradación del refractario, la penetración de la escoria hacia su interior, el ataque a la matriz y a los agregados de MgO , y la generación de poros y grietas en la interfase.

En la imagen de la Figura III-36 d), se observa un agregado de MgO sinterizada (R8-2) muy penetrado por la escoria a través de los bordes de grano, que son los canales de ingreso. Sin embargo, a diferencia de lo observado en los ensayos estático, no se detectaron partículas de magnesita de aspecto redondeado, o partes de ellas, en el

‘bulk’ del fundido (que corresponde a la escoria alterada por reacción con el refractario); esto se puede atribuir a que tales partículas fueron desplazadas de la interfase por arrastre, y luego disueltas, manifestando la mayor agresividad de la escoria en las condiciones dinámicas del ensayo.

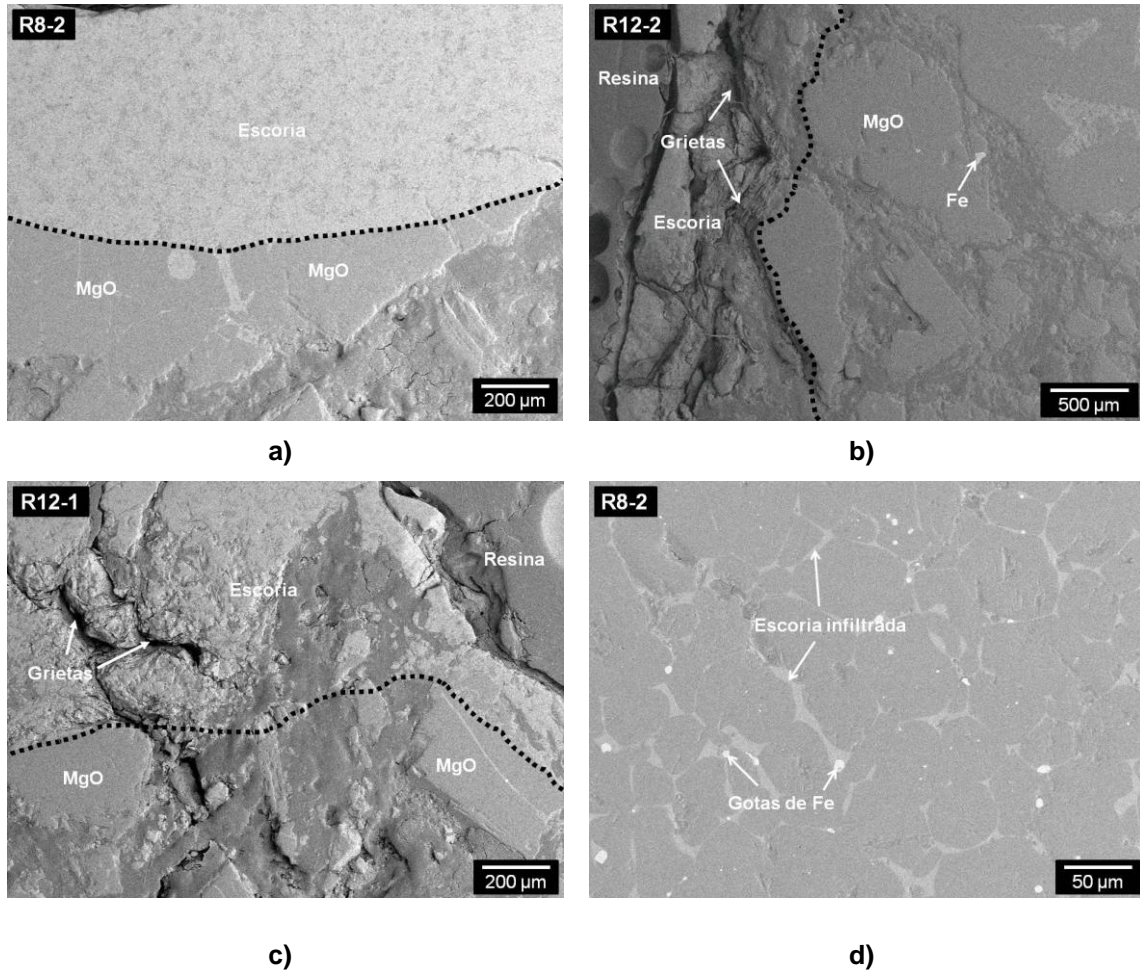


Figura III-36. Imágenes de MEB de la interfase escoria/refractario luego de los ensayos de corrosión dinámica de los materiales MgO-C (a-c) y de un agregado de magnesita sinterizada infiltrado (d).

(“Resina” refiere a la usada en el embutido).

En las imágenes de la Figura III-37 se indican algunas de las fases sólidas identificadas por MEB/EED en cada material. Puede observarse, además, que la superficie de R12-2 presenta una porosidad mayor a la de los otros dos materiales, en sintonía con lo discutido en párrafos anteriores.

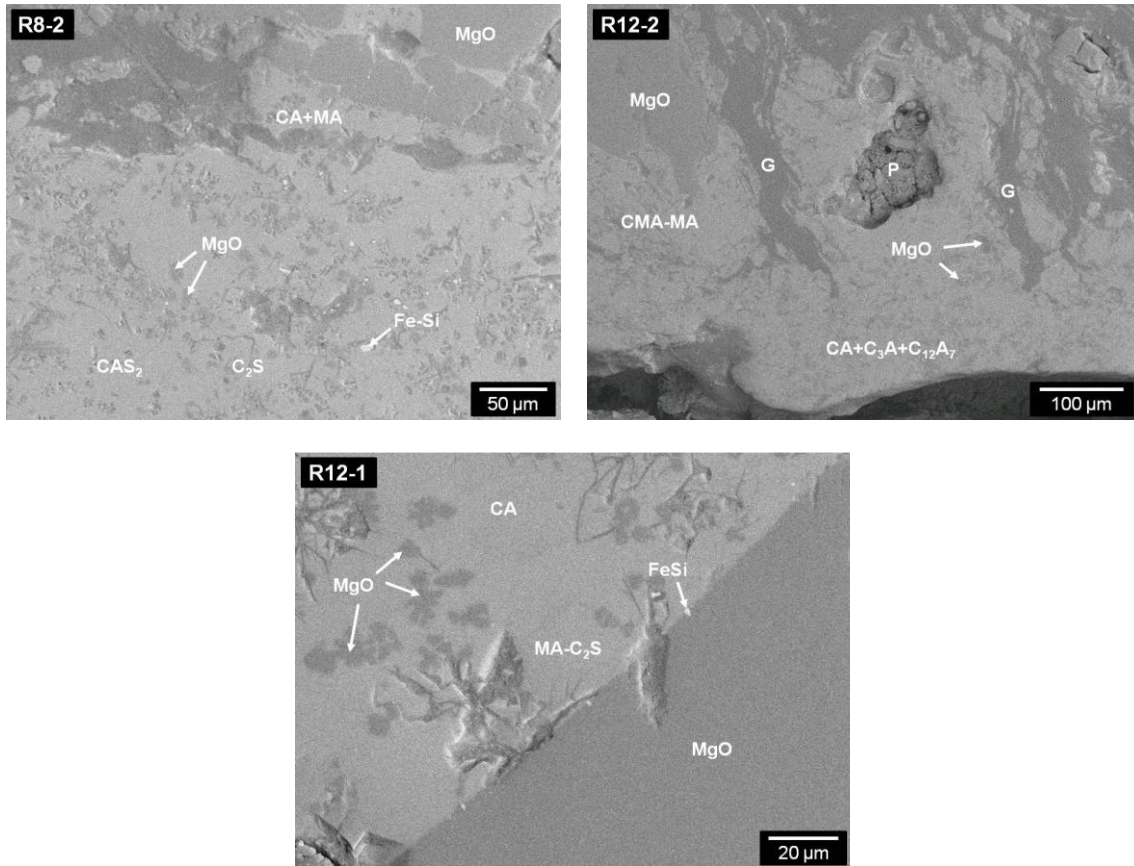


Figura III-37. Imágenes de MEB/EED de las principales fases observadas en los materiales MgO-C luego del ensayo de inmersión.

(G: grafito; P: poro; FS: Fe-Si)

La composición en los puntos de análisis seleccionados resultó bastante homogénea en cada uno de los materiales, y también entre ellos tres; incluso en los bordes de grano se identificaron las mismas fases que en la zona de la escoria. Esto puede atribuirse al movimiento relativo de la escoria en la interfase, que favorece la movilidad de especies en esa región y tiende a homogeneizar la composición. Además, a diferencia de lo que pasa en el ensayo estático, cuando la escoria entra en contacto con el refractario ya está completamente fundida, y sus componentes se han ido mezclando por las fluctuaciones térmicas y gradientes de concentración, favorecidos por el campo electromagnético que tiende a acelerar la difusión de las especies.

Para la identificación de las fases se tuvieron en cuenta los resultados de las simulaciones termodinámicas presentadas anteriormente y de los ensayos estáticos, así como datos reportados en la literatura y diagramas de equilibrio de los principales componentes del sistema. Respecto a los ensayos estáticos, en los tres materiales

MgO-C se registró por EED un aumento general en la proporción de Al_2O_3 y SiO_2 y una disminución de la de CaO. En general, las composiciones determinadas por EED sugirieron la coexistencia de varias fases sólidas, y por esa razón la asignación de fases presentó ciertas dificultades, no siendo del todo concluyente en algunos casos. Como aluminato cálcico se identificó C_3A , sin que sea compatible la presencia de CaO libre, a excepción de algunos puntos de análisis del material R12-2. Varias composiciones sugieren que el aluminato tricálcico estaría acompañando de anortita (CAS_2). No fue posible confirmar categóricamente si el MgO presente en los puntos de análisis por EED está presente como magnesia libre, espinela MA o alguna fase ternaria, aunque la primera alternativa parece compatibilizar mejor con las composiciones obtenidas.

En la interfase de R12-2 con la escoria, se identificó grafito en la interfase. También se detectaron puntos (en la zona escoria) donde el contenido de MgO resultó muy elevado, con proporciones muy bajas de otros componentes, que podrían ser restos de partículas de periclasa en la etapa final de disolución; este mismo patrón se registró en R12-1. La ausencia de estas regiones en R8-2 podría sustentar la hipótesis según la cual la disolución de la matriz, posiblemente en forma completa a medida que la escoria va infiltrando al material, reduciría el ataque a las partículas más gruesas de periclasa.

De las fases encontradas en la interfase con la escoria en las barras ensayadas por inmersión, C_3A y MgO corresponden a fases en equilibrio termodinámico durante el ataque a las segundas fases de las partículas de magnesia (MgO) y el enfriamiento de los líquidos resultantes y la escoria; estos sólidos también fueron identificados en las muestras post-ensayo estático. En éstas últimas se identificó C_2S en varios puntos de análisis, mientras que en las barras ensayadas parece formarse una fase ternaria con Al_2O_3 , la anortita. Para la formación de esta fase, se requiere que los tres tipos de iones estén presentes, lo cual fue favorecido por las condiciones del ensayo de inmersión, pero fue menos frecuente en la condición estática.

Hay otro aspecto en el que difieren los ensayos dinámico y estático que contribuye a explicar las diferencias en las fases formadas en la interfase. La barra del material refractario entra en contacto con la escoria cuando está completamente fundida (lo cual ocurre aproximadamente a 1360°C); por el contrario, el crisol y la escoria son calentados conjuntamente. El proceso de ablandamiento de la escoria se iniciaría localmente (a aproximadamente 1350°C) en aquellas zonas donde predominan los

sólidos de menor punto de fusión (o ablandamiento), en general vidrio y fases minoritarias complejas conteniendo CaO, SiO₂, y otros componentes [Moliné et al. (2018)], formando un líquido viscoso. En este fundido irían disolviéndose los componentes más refractarios, como aluminatos cálcicos y espinela MA (fuentes de Al₂O₃). Si este proceso ocurre en contacto con el refractario, puede suponerse que el ataque se va a iniciar localmente, por un fundido enriquecido en alguno de sus componentes como CaO y SiO₂. Además, como la corrosión comienza por reacción con las segundas fases de las partículas de periclase, que no contienen Al₂O₃, el fundido reactivo se empobrecería aún más en este óxido. De darse esta situación, podría justificar la presencia de C₂S junto con el aluminato C₃A en la interfase escoria/refractario en los ensayos de crisol. En el ensayo de inmersión, como la escoria ya está completamente fundida, por un lado, y la disolución y ataque a las segundas fases se da casi simultáneamente al haber movimiento relativo de la muestra y el fundido, estas variaciones locales de su composición son menos probables. En este caso, hay más chances para que coexistan Ca⁺², Si⁺⁴ y Al⁺³ para formar una fase ternaria.

En la interfase escoria/refractario en las barras post-ensayo de los tres materiales MgO-C se observó la formación de partículas metálicas de hierro (Figura III-37), conteniendo diferentes proporciones de Si, a diferencia de lo que pudo observarse como resultado de la corrosión en condiciones estáticas donde no fueron detectadas. En el trabajo de Li y col. [Li et al. (2012a)] se reporta una situación similar. Los autores explican que los iones Fe⁺²/Fe⁺³, acelerados por el campos electromagnético que genera el calentamiento por inducción, penetran más al material, entran en contacto con el grafito y lo oxidan, reduciéndose a Fe (oxidación extrínseca, reacción (I-3)). En ausencia de este campo, la velocidad de estos iones les impide el contacto con el carbono, y son atrapados en la estructura de la espinela que cristaliza en la interfase. Es posible que en el caso de los materiales estudiados ocurra algo similar, y la reacción que genere la deposición de estas gotas sea la oxidación extrínseca del carbono. Sin embargo, como el material sufre la pérdida de este componente en las capas superficiales antes de entrar en contacto con la escoria, los iones Fe⁺²/Fe⁺³ tienen que penetrar al material para que esta reacción se produzca. Por otra parte, resulta llamativo que las gotas del metal se formen en los bordes de grano de la magnesia, como muestra la Figura III-36d. Esto sugiere que el hierro metálico podría provenir también de la reacción con el gas de Mg proveniente de la reducción carbotermal según la (III-14) [Guo et al. (2009)], con el que se encuentra al infiltrarse hacia el interior del refractario, donde la presión de este gas posiblemente es mayor.

Se considera que la movilidad de los iones $\text{Fe}^{+2/+3}$ en ausencia de movimiento relativo y de un campo electromagnético como ocurrió en el ensayo estático, no fue suficiente para que llegaran a tomar contacto con el material carbonoso presente en las zonas más internas del material refractario y reaccionar con él en grado suficiente como formar gotas de Fe. Al no producirse calentamiento del sistema por inducción, tampoco se promovió la transferencia de electrones [Li et al. (2012a)]. En estas condiciones, el hierro seguramente se formó parte de algún sólido en solución sólida, o bien cristalizó como óxido o sulfuro, lo cual no pudo ser dilucidado en los puntos analizados por EED. El Si metálico que se encontró junto con el Fe, podría formarse por reacción del silicio de la escoria con el carbono, similar a lo que ocurre con el hierro [Jansson et al. (2005)].

Finalmente, teniendo en cuenta la naturaleza y la forma en la que están distribuidas las fases identificadas por EED en la interfase, así como el análisis realizado hasta el momento considerando toda la información disponible (resultados de ensayos de corrosión de crisol, simulación termodinámica, datos de la literatura) se considera que lo más probable es que esos sólido se hayan formado durante el enfriamiento. Este indica que el mecanismo de corrosión fue directo; más aún, de acuerdo a lo observado por MEB/EED, la forma en la que se produce el ataque del fundido a la estructura del refractario y a las partículas de periclase parece ser semejante al que se estableció en el caso de los ensayos de crisol. No se descarta que algunas de las fases identificadas en la interfase puedan haberse formado por reacción de la escoria con las segundas fases presentes en las partículas de periclase a 1600°C ; de hecho, algunas composiciones obtenidas por EED resultaron cercanas a las de los líquidos de equilibrio en los sistemas escoria-CMS/ C_5MS_3 . En el ensayo de inmersión, una vez finalizado el tiempo de exposición, la barra se retira del fundido y se enfría al aire. La caída brusca de la temperatura del sistema, más rápida que la condición de enfriamiento del crisol (que se enfría dentro del horno), seguramente afectará las fases formadas, alejándola de los posibles estados de equilibrio. Esta es otra razón que puede justificar las diferencias en la composición de la interfase en los dos tipos de ensayos llevados a cabo en este estudio.

Mecanismo de corrosión de refractarios MgO-C en condiciones dinámicas

Dada la similitud de las condiciones experimentales y las características comunes entre los refractarios AMC y MgO-C, se propone básicamente el mecanismo de

corrosión en condiciones dinámicas. Las particularidades para el caso de los tres ladrillos evaluados se puntualizan a continuación:

- Como resultado de los procesos que ocurren durante el calentamiento (sin contacto entre la barra y la escoria), las capas superficiales de la probeta del material R12-2 son las que sufren el mayor grado de deterioro.
- Una vez que se produce el contacto entre la escoria fundida y el refractario, la matriz del material es atacada por el líquido, y las partículas más finas de MgO y la espinela que se formó en R12-1, se disuelven. En simultáneo ocurre la erosión, siendo la fracción de partículas de tamaño media (entre 100 μm y 1 mm) la más sensible a ser removida. El mecanismo de ataque a las partículas de periclasa es similar al que tienen lugar en condiciones estáticas. Se considera que la composición del fundido reactivo es diferente a la del ensayo estático, ya que está más homogeneizada al momento del contacto con el refractario, y en los primeros instantes en las que las partículas son arrastradas, las muy finas van a ser fácilmente disueltas en el líquido.
- A medida que la escoria penetra el material, se va encontrando con el grafito más interno y los agregados de MgO. Los iones $\text{Fe}^{+2/+3}$, gracias a su movilidad favorecida por el campo electromagnético, pueden alcanzar y reaccionar con el grafito, y también con el Mg(g) producto de la reducción carbotermal de la magnesia, generando gotas de Fe metálico (que también tiene Si en solución sólida). Por otra parte, las partículas más gruesas de periclasa sufren el ataque de la escoria por un mecanismo directo, similar al mencionado anteriormente. Al disminuir de tamaño por la disolución superficial e infiltración por los bordes de grano, los agregados pueden volverse más sensibles a la erosión. El grado de ataque a las partículas más gruesas de MgO va a depender del grado de saturación alcanzado por el fundido en los componentes del refractario, tal como ocurre en la condición estática. En este sentido, R8-2 sería el material que más fácilmente alcanzaría esta condición, debido al mayor porcentaje de partículas finas, lo cual lo haría menos sensible al desgaste por ataque a las partículas más gruesas.

Ensayo en horno de inducción sobre ladrillos

En la Tabla III-26 se informan los valores de desgaste obtenidos para los ladrillos con 12 % de grafito en ensayos de corrosión a mayor escala, junto los determinados para los ensayos a escala laboratorio.

Tabla III-26. Valores de desgaste obtenidos en ensayos de corrosión en horno de inducción (dinámico), de inmersión y de crisol (LM: línea metal; LE: Línea escoria; EC: ensayo de crisol; EI: ensayo de inmersión).

Material	Desgaste				
	LM	LE	mm/h	EE	ED
R12-2	0,6±0,2 %	7,8±0,9 %	0,8±0,1	6 %	19 %
R12-1	1,3±0,2 %	6,7±0,8 %	0,66±0,08	5,6 %	8 %
Diferencia⁽¹⁾ (%)	116 %	-14 %	-17 %	-7 %	-58 %

⁽¹⁾ R12-1 respecto R12-2.

El desgaste en la línea escoria (LE) y medido como mm/h, resulta algo mayor en el material sin antioxidante. Sin embargo, la diferencia está más en sintonía con los valores de desgaste del ensayo estático, porque los determinados en condiciones dinámicas están bastante más alejados entre sí. Esto se atribuye al hecho de que durante el calentamiento, los ladrillos están protegidos por el metal, al igual que ocurre en el ensayo estático con la escoria. Por ese motivo, la pérdida de material en las capas superficiales no es la misma que ocurre cuando hay contacto directo con una atmósfera con cierta cantidad de oxígeno (aunque menor que la del aire). Los resultados de este ensayo brindan sustento a la hipótesis planteada para justificar los resultados de cada uno de los ensayos a escala laboratorio.

No obstante, el acero también puede decarburar a los ladrillos por disolución del C ('pick-up'), y esta es la razón del desgaste en LM. Sin embargo, este proceso está limitado a la solubilidad del C en el acero (hasta ~ 5 % p/p a 1600°C [Boher et al. (1997)], y parece ser importante sólo en las primeras etapas del contacto, de acuerdo al reporte de Soulard y colaboradores [Soulard et al. (1999)]. Estos autores informan un porcentaje de C inferior a 1100 ppm incorporado al metal para ladrillos MgO-C, valores a los que se arriba en las primeras 2 horas de iniciado el ensayo; a partir de este momento, el proceso prácticamente se detiene. Además, tal como los resultados obtenidos en los ensayos de R12-2 y R12-2 (Tabla III-26), estos autores encontraron

un efecto negativo de la presencia de Al sobre la decarburización de los materiales por el 'pick up'. Este proceso involucra dos fenómenos: impregnación-disolución; dicho de otra forma, el grado en el que el C es capturado por el metal fundido depende de cómo esté impregnado el refractario. Este grado de impregnación va a depender de la porosidad abierta, que en los materiales evaluados es algo inferior en R12-1, y parece mantenerse en ese nivel respecto a R12-2 aún después de los procesos térmicamente activados (al menos hasta $\sim 1000^{\circ}\text{C}$). Esto hecho favorecería la impregnación del acero en R12-2, pero no justificaría el menor desgaste sufrido en la línea metal. Sin embargo, la presencia de Al tiene un efecto más determinante sobre la decarburización. Según el trabajo de Soulard y colaboradores, el Al y el Al_4C_3 que podría formarse durante el calentamiento son solubles en el acero, y esto favorece el 'pick-up'. Por el contrario, en el caso de que el ladrillo MgO-C con Al sea pre-tratado para formar espinela MA, este efecto es invertido, ya que esta fase genera un bloqueo que reduce el 'pick-up'. Este es otro indicio de lo determinante que resulta lo que le ocurre al ladrillo durante el calentamiento en presencia del agente reactivo.

2. 2. 4) Conclusiones parciales

A partir de la evaluación de los materiales MgO-C en diferentes condiciones de contacto con la escoria, complementada con datos obtenidos a partir de la simulación termodinámica del clásico sistema escoria/refractario, al que se sumaron otros sistemas adicionales, se arribó a las siguientes conclusiones:

- El desgaste de los refractarios en condiciones estáticas fue relativamente bajo, resultando más resistente el material con menos grafito y sin antioxidante (R8-2). Los otros dos refractarios exhibieron un comportamiento similar. A partir de estos resultados se concluyó que no hubo un efecto beneficioso en el aumento del contenido de grafito de 8 a 12 % p/p ni en la adición de Al como antioxidante.
- El mejor desempeño de R8-2 respecto a R12-2 se atribuyó principalmente al mayor contenido de partículas finas de periclase en la matriz, que favorece su disolución y la saturación del líquido en MgO; el efecto más perjudicial de la decarburización en R12-2 también podría contribuir a su mayor desgaste. Por su parte, se consideró que el factor clave en la baja resistencia a la corrosión de R12-1 se debe al efecto negativo que tiene el Al sobre la solubilidad del MgO en el líquido.
- Se verificó el mecanismo de corrosión directo de las partículas de periclase, aún para el material con aluminio, y la cristalización de la mayor parte de las fases formadas por la interacción con la escoria recién durante el enfriamiento. De esta manera, la formación de estos sólidos no tuvo efecto sobre la inhibición de la corrosión por parte de la escoria fundida.
- A partir de la información generada por los cálculos de equilibrio se establecieron otras posibles contribuciones a la menor resistencia a la corrosión que presentó al refractario R12-1, con un 2 % de Al en condiciones estáticas: una mayor cantidad de líquido formado durante la interacción que tienen además una composición bastante diferente a la de la escoria original.
- R8-2 también exhibió el menor desgaste en condiciones dinámicas, por las mismas razones, aunque es posible que haya sufrido un grado elevado de penetración. En el otro extremo, R12-2 fue el material con el peor desempeño en estas condiciones, lo cual se atribuyó a la mayor degradación que sufre cuando se decarburiza, previo al contacto con la escoria. En el caso de R12-1, el agregado de Al resultó beneficioso al aumentar la resistencia a la oxidación del material.

- Se constató que cuando existe movimiento relativo escoria/refractario, el aumento de grafito tuvo un efecto negativo sobre la resistencia a la corrosión, mientras que la presencia de aluminio como antioxidante resultó beneficiosa. Las razones para estas diferencias se asocian no sólo a efectos químicos asociados directamente a las diferencias de composición, sino a las consecuencias que tienen éstas en otras características y propiedades de los materiales.
- Respecto a las condiciones estáticas, los refractarios evaluados manifestaron diferencias no sólo en el desempeño en términos de desgaste, sino también de las fases formadas en la interfase. En este caso, se constató la mayor homogeneidad en la composición de esta región producto de la movilidad asistida de especies, y diferencias significativas en los porcentajes de los principales componentes de la escoria. En particular, se observó un aumento general en el contenido de Al_2O_3 y una tendencia inversa en la proporción de CaO .

III. 3) Conclusiones generales

Entre los ensayos de corrosión a escala laboratorio llevados a cabo en ambos tipos de refractarios óxido-C, uno estático y otro dinámico, además de la diferencia en las condiciones de ataque que genera el movimiento relativo de la escoria y el del campo electromagnético originado por tipo de calentamiento, los resultados obtenidos muestran otra cuestión clave que define el comportamiento de cada material: la historia térmica previa en relación al contacto entre la escoria y refractario. La relevancia de este aspecto se confirmó con los resultados de un tercer ensayo dinámico a mayor escala.

A pesar de las particularidades de las solicitaciones a las que resultan sometidas las probetas en los ensayos estáticos y dinámicos, la evolución de los sistemas escoria/refractario en relación a las fases que se generaron en la interacción fue similar en todos los casos evaluados. Incluso en el caso del material AMC *post-mortem*, se identificaron los mismos sólidos formados en servicio, lo cual refuerza la utilidad de los ensayos de corrosión a escala laboratorio, a pesar de las limitaciones en la simulación de las condiciones de la práctica real.

Las varias simulaciones termodinámicas llevadas a cabo proveyeron datos sumamente útiles para la interpretación de los resultados experimentales. Más aún, esta información sirvió de orientación para el caso de los resultados obtenidos tanto en ensayos de laboratorio estáticos, donde hay más chances de alcanzar la condición de equilibrio, como dinámicos. Más aún, esta herramienta contribuyó al entendimiento de las interacciones químicas de los componentes de un refractario (AMC) en uso desde su primera campaña en adelante, y entre el ladrillo y la escoria líquida cuando se ponen durante el servicio. El modelo de simulación utilizado, no sólo brindó información sobre mecanismos de reacción y nuevas fases formadas, sin que, luego de un análisis minucioso, también suministró otros datos que correlacionaron adecuadamente con indicadores cuantitativos de la corrosión, como el desgaste.

Respecto a las dos familias de ladrillos óxido-C evaluadas, AMC y MgO-C, se establecieron los principales factores que determinaron la resistencia a la corrosión de cada tipo de material en las distintas condiciones experimentales de los ensayos. Además del efecto de los aspectos químicos y texturales, la granulometría de los materiales refractario jugó un papel protagónico en su respuesta a la corrosión.

III. 4) Discusión de los aspectos metodológicos

En este trabajo de tesis se abordaron dos tipos de materiales refractarios, AMC y MgO-C, dentro de los cuales se estudiaron ladrillos con variantes composicionales típicas de cada familia: adición y naturaleza del antioxidante, y contenido de grafito. Además, en el primer caso se evaluaron materiales comerciales, y en el segundo, ladrillos especialmente preparados en planta. En ambos casos, la evaluación del comportamiento frente a escorias de cuchara de acería (de distintas etapas del proceso), donde estos materiales son o podrían ser usados en la industria siderúrgica, se llevó a cabo a través de diferentes estrategias experimentales y analíticas, con la finalidad de alcanzar el principal objetivo de esta tesis, así como dos de sus objetivos particulares:

*contribuir al diseño de una metodología integral para abordar el problema de la corrosión de refractarios óxido-C, y

*evaluar el comportamiento de refractarios de este tipo, estableciendo mecanismos de desgaste y factores determinantes.

El trabajo llevado a cabo para alcanzar este segundo objetivo, así como los resultados obtenidos, han sido descritos y desarrollados en capítulos previos. En este apartado, el foco se centra en el análisis de aspectos relacionados a la metodología de evaluación. En particular, para estudiar el comportamiento de los ladrillos refractarios se utilizaron diferentes herramientas, que se analizan a continuación, gracias a las cuales se logró un mayor grado de comprensión de los sistemas escoria/refractario. Además, la variedad de ensayos utilizados permitió confirmar la fuerte dependencia de los resultados con las condiciones experimentales particulares de cada uno de ellos.

1) *Caracterización exhaustiva de los materiales*

Se empleó un vasto conjunto de técnicas experimentales y analíticas, para contar con una descripción detallada de las particularidades de cada tipo de refractario, en relación a su composición química y mineralógica, granulometría, textura, y resistencia a la oxidación en aire (que fue la condición en la que se realizaron los ensayos de corrosión). Esta información es esencial para determinar cuáles de las características del ladrillo están jugando un papel clave en el comportamiento a la corrosión. Se constató que la composición química tiene un impacto significativo sobre las

características físicas de los materiales, que pueden ser las que terminan determinando la respuesta del material en contacto con la escoria líquida.

Otro aspecto abordado en la caracterización de los materiales fue su evolución térmica, dado que estos materiales vivos sufren transformaciones químicas y físicas que alteran significativamente su comportamiento, con lo cual el conocimiento de las propiedades originales puede conducir incluso a interpretaciones inadecuadas de lo que está teniendo lugar durante el contacto con escoria.

Además, se sumó la caracterización de la escoria utilizada en cada caso, a través de las técnicas disponibles. Si bien las limitaciones de equipamiento no permitieron establecer algunas propiedades que resultarían muy útiles para el estudio de la corrosión, como el ángulo de contacto con el ladrillo y la viscosidad en función de la temperatura, se intentó paliar esta deficiencia con información reportada en la literatura, y la estimación por cálculo usando modelos de uso corriente y establecido para este tipo de escorias.

La inversión de tiempo destinado a comprender adecuadamente las particularidades de los materiales, el cual no es despreciable en estos casos debido a la multiplicidad de técnicas y condiciones experimentales que se requieren, está justificado por el volumen de datos a los cuales apelar para entender cómo tiene lugar la interacción con la escoria y cómo mejorar el desempeño del material mediante la modificación de sus características y/o propiedades básicas.

2) Ensayo de corrosión a escala laboratorio

Se llevaron a cabo dos tipos de ensayos en condiciones térmicas cercanas a las de servicio, en los que se somete a las muestras (representativas) de los ladrillos a diferentes sollicitaciones en relación al contacto con la escoria, de forma controlada. En particular, se utilizaron un ensayo estático de crisol y un ensayo dinámico de inmersión. En este último se sumó, al efecto puramente químico de la escoria, el de su movimiento relativo y el del calentamiento por inducción.

Tal como se anticipó, el ensayo de crisol es sencillo y produce una interacción escoria/refractario controlada, que hace posible establecer más claramente los posibles mecanismos de corrosión. Sin embargo, se ha establecido que el hecho de que el material y la escoria se calienten en conjunto, genera una condición para la interacción que tiene fuerte incidencia sobre los resultados. Esta condición, difícilmente se encuentre durante el uso de los ladrillos en la cuchara en el primer

contacto con la escoria, debido a que este recipiente es pre-calentado. Sin embargo, el ensayo podría simular parcialmente la condición del contacto luego de la primera colada, debido a que queda una capa de escoria adherida al revestimiento.

Si bien en este trabajo se llevaron a cabo ensayos de crisol en aire, se podría incorporar el control de la atmósfera del entorno de la muestra. Además, para simular el estado en que los ladrillos entran en contacto por primera vez con la escoria en el servicio, se podría incluir una etapa previa de tratamiento térmico controlado.

Por su parte, el ensayo de inmersión, tal como se fue ejecutado, permitió introducir otros efectos sobre la corrosión del refractario frente a la escoria, que están presentes en la práctica industrial: a) el calentamiento de la escoria y el material por separado, b) el movimiento relativo escoria/refractario y c) la presencia de campos electromagnéticos. Esta simultaneidad de solicitaciones difiere de la condición del ensayo de crisol, lo cual representa más adecuadamente la realidad del uso del ladrillo. De hecho, en ambos tipos de ladrillos, AMC y MgO-C, los valores de desgaste determinados en uno y otro ensayo tuvieron diferencias tales que se alteró el orden relativo de la resistencia a la corrosión de los diferentes materiales. Sin embargo, el ensayo dinámico reduce la posibilidad de separar los efectos de cada sollicitación; esto último puede hacer más complejo el proceso de interpretación de los resultados.

Una forma de reducir la agresividad de las condiciones del ensayo de inmersión, es suprimir la rotación de la barra, para eliminar el efecto del movimiento. Además, este ensayo podría adaptarse al uso de atmósfera controlada, pero con un sistema más complejo que en el caso del ensayo de crisol.

Cada uno con sus particularidades, estos dos ensayos brindan información complementaria, y se recomienda su uso en conjunto para lograr un conocimiento más acabado de la respuesta de los refractarios frente a la corrosión por escorias líquidas. Un aspecto no menor en estos ensayos es la selección de la escoria utilizada; para esto es conveniente utilizar aquella cuya composición es más cercana a la que entrará en contacto con el ladrillo durante el servicio.

3) Ensayo de corrosión a mayor escala (sobre ladrillos)

Este ensayo, ejecutado en las condiciones térmicas de servicio, incluye además sollicitaciones con las que se encuentra el refractario durante su uso: a) la interacción con el metal, b) condiciones dinámicas de contacto debido al calentamiento por inducción, c) la reposición de escoria, para reducir el efecto de la saturación. Una

ventaja de esta metodología es que todo el proceso se realiza directamente sobre el ladrillo. Lamentablemente, este ensayo no pudo ser explotado en toda su capacidad de brindar información, ya que no se pudieron analizar los ladrillos ensayados (se deterioraron durante el lapso de tiempo que transcurrió entre la ejecución del ensayo y la preparación para su envío, ya que llevaron a cabo en un laboratorio de planta, en el exterior). Sin embargo, lo interesante de su consideración en este trabajo, entre otras cosas, es que dio sustento a las interpretaciones de los ensayos a escala laboratorio.

4) Análisis de muestras de ladrillos post-mortem

El análisis de muestras de ladrillos después del uso, provistas por una planta siderúrgica local, dio otra perspectiva del problema, ya que observaron los efectos del cambio de escala, la repetitividad de los ciclos, la simultaneidad de solicitaciones de diferente naturaleza, entre otras. Previamente, esta tarea requirió de la implementación de una estrategia de análisis, que incluyó varias técnicas de caracterización, en conjunto con la interpretación termodinámica, para lograr reconstruir la historia del material durante el servicio, y los principales responsables de su degradación. A la luz de los resultados de los ensayos de laboratorio, ciertos aspectos del estado del ladrillo *post-mortem* encontraron una justificación más acabada. La posibilidad de este tipo de evaluación indudablemente contribuye a establecer los factores que determinan el desempeño del material en condiciones de servicio.

5) Aplicación de herramientas termodinámicas

Este componente de la estrategia metodológica resultó de suma utilidad en el entendimiento de la interacción escoria/refractario, como ya ha sido extensamente establecido en diversos reportes sobre esta cuestión. Además, no sólo sirvió de referencia para justificar los resultados obtenidos en condiciones estáticas (y por ende, con más chances de llegar al estado de saturación), sino que también pudieron usarse para orientar el análisis de los ensayos dinámicos. En este trabajo se emplearon diagramas de equilibrio de fases condensadas considerando los componentes mayoritarios para comprender algunas observaciones llevadas a cabo en las probetas ensayadas. Además, se simularon varios sistemas relacionados al contacto escoria/refractario, gracias a la implementación computacional de los cálculos de equilibrio en programas comerciales. Estos paquetes resultan de una ayuda inestimable, debido a que los sistemas escoria/refractario suelen ser multicomponentes, y en grado tan elevado, que la utilización de diagramas de

equilibrio resulta muy compleja, e incluso inabordable por un usuario corriente. Por supuesto, los datos que se generan en estos cálculos requieren del criterio del usuario, porque pueden conducir a resultados erróneos.

Los sistemas que se simularon termodinámicamente incluyeron a los propios materiales refractarios, en vistas a determinar su evolución térmica en el rango de temperaturas de interés y al conjunto escoria/refractario a la temperatura a la que se evaluó la corrosión, que son los cálculos que más comúnmente se encuentran reportados. Además, se realizaron otras simulaciones *ad-hoc*: a) de las diferentes escorias empleadas en los ensayos y de algunos líquidos de equilibrio presentes durante la interacción escoria/refractario, para determinar qué fases se forman durante su enfriamiento y b) la interacción de la escoria con componentes específicos del refractario. Los resultados obtenidos se utilizaron para justificar las observaciones experimentales y elaborar posibles mecanismos de reacción y corrosión. Incluso con una lectura adecuada de los datos generados, los cálculos termodinámicos fueron relacionados con el indicador cuantitativo de la corrosión, que en este caso fue el desgaste.

Una ventaja adicional de esta herramienta, que aún no se ha utilizado en el desarrollo de este trabajo, es su capacidad de anticipar el comportamiento del sistema con variaciones en las condiciones experimentales (composición de la escoria, del refractario, de la atmósfera y la temperatura, entre los principales), antes de llevar a cabo cualquier ensayo experimental. Si bien estos análisis se basan en la compatibilidad química de los componentes del sistema, los modelos de simulación pueden diseñarse de manera de aumentar el grado de similitud con los materiales reales, y de esa forma incrementar la utilidad de los resultados. Además, pueden simularse diferentes sistemas que contribuyan a la comprensión de lo que ocurre en el proceso de corrosión, como ha sido demostrado en los capítulos previos. En este caso, la versatilidad y utilidad de esta herramienta justifica la inversión económica que significa la adquisición de estos programas comerciales.

Teniendo en cuenta lo establecido en cada punto, una metodología para estudiar la corrosión de refractarios con carbono, que brinde información provechosa, tanto para la generación de conocimiento básico sobre materiales y su comportamiento frente al ataque de escorias líquidas, como para la práctica industrial del usuario y del fabricante de los ladrillos, debería incluir:

- la caracterización exhaustiva de los materiales originales, incluyendo la evolución térmica,

- la ejecución y análisis de ensayos de corrosión tanto estáticos como dinámicos, en los cuales estén claramente establecidas las sollicitaciones térmicas, físicas y químicas a las que están sometidas las muestras, y que tales condiciones tengan una estrecha vinculación con las de servicio; de ser necesario, pueden planificarse modificaciones *ad-hoc* para simular estados del material o del contacto con la escoria,

- el uso de herramientas termodinámicas para interpretar la evolución del sistema escoria/refractario durante la interacción; como mínimo, es conveniente contar con el conocimiento para la manipulación de diagramas de equilibrio de fases condensadas y de ser posible, tener acceso a un programa comercial para realizar cálculos termodinámicos.

Si además es posible sumar ensayos de corrosión a mayor escala y el análisis de ladrillos *post-mortem*, mayor será el grado de detalle en el conocimiento que se logre del sistema escoria/refractario, y mayor el provecho que pueda generar.

IV) CONSIDERACIONES FINALES

Esta tesis es parte de la línea de investigación en corrosión de refractarios óxido-C de uso siderúrgico, iniciada con un trabajo doctoral previo [Muñoz (2013)]. En éste se resaltó la conveniencia de concretar ciertas mejoras que garantizaran la relevancia de los datos generados en el desarrollo de esta línea: a) la posibilidad de contar con ladrillos óxido-C preparados en planta de estos materiales, con variaciones composicionales controladas, b) el estudio de materiales *post-mortem* y c) el trabajo conjunto con los fabricantes y usuarios de estos refractarios. Estas son las condiciones con las que se inició este trabajo de tesis, a partir de lo cual se espera que los datos generados tengan un impacto significativo sobre el sector científico e industrial. Además, el cumplimiento de los objetivos propuestos, el volumen y calidad de los resultados obtenidos, y los nuevos desafíos que surgen para el trabajo futuro, hacen prever la continuidad y profundización de esta línea de investigación.

En relación a la evaluación del comportamiento de los refractarios estudiados frente al ataque de escorias de cuchara siderúrgica, se lograron establecer los factores determinantes de su comportamiento, el efecto de las variables composicionales estudiadas, y la incidencia de las condiciones experimentales de los respectivos ensayos de corrosión empleados. Además, en cada caso se propuso un posible mecanismo por el cual se produjo la interacción escoria/refractario, que dio origen al desgaste y las características de la interfase. Para esta etapa fue fundamental el análisis detallado de la información brindada por las simulaciones termodinámicas, algunas adicionales a las de uso más corriente. Respecto a los ladrillos MgO-C, la sistematicidad del estudio llevado a cabo contribuirá a clarificar algunas cuestiones que aún generan debate (como el efecto del antioxidante). En el caso de los refractarios AMC, si bien limitados al hecho de ser materiales comerciales, los datos obtenidos representan un aporte al volumen reducido de información sobre estos materiales, siendo de especial significancia el análisis del material *post-mortem*.

Como trabajo futuro, se espera poder expandir el espectro de materiales a evaluar, considerando otras variables composicionales en cada caso (tipo de ligante, por ejemplo, en el caso de los ladrillos MgO-C), e incluso otro tipo de refractarios de la familia, como los dolomita-C. El contar con otros ladrillos relacionados a los estudiados en este trabajo, daría la posibilidad de explorar la capacidad de anticipar la respuesta a la corrosión sobre la base de los resultados obtenidos.

En cuanto a la metodología experimental, se plantean como nuevos desafíos: a) por un lado, la superposición de otras sollicitaciones a la de la corrosión líquida, no contempladas en los ensayos utilizados, como por ejemplo la aplicación de una carga compresiva durante los ensayos de crisol, b) el control de la atmósfera circundante y c) el empleo de modelos de simulación más complejos, en los que pueda diferenciarse el ataque a la matriz, que suele ocurrir en primera instancia, del de los agregados [Luz, A.P., Braulio, et al. (2011)]. En el caso de los ladrillos, esto último requiere poder determinar la composición química de cada fracción por separado, para lo cual es necesario establecer una estrategia experimental que permita resolverlo.

Finalmente, si bien en la interpretación de los resultados obtenidos se llevó a cabo sobre la base de consideraciones termodinámicas, también se tuvieron en cuenta aspectos cinéticos del proceso, que son claves en la evolución de los sistemas. Sin embargo, sería deseable profundizar el tratamiento de estas cuestiones, y lograr algún nivel de modelización de la cinética de los procesos involucrados, lo cual también se plantea como un objetivo a más largo plazo en el desarrollo de esta línea de investigación

V) Bibliografía

- Adolf, Z.; Suchánek, P.; Husar, I. (2008). The influence of carbon content on the corrosion of MgO-C refractory material caused by acid and alkaline ladle slag. *Materiali in Tehnologije*, 42(3), 131–33.
- Akkurt, S.; Leigh, H. D. (2003). Corrosion of MgO-C ladle refractories. *American Ceramic Society Bulletin*, 82(5), 32–40.
- Allibert, M. (1995). *Slag Atlas*. 2º edition. editado por V. D. Eisenhüttenleute.
- Alvarez, C.; Criado, E.; Baudin, C. (1992). Refractarios de magnesia-grafito. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, 31(5), 397–405.
- ASTM C 269-70. (1970). Method of Test for Permanent Linear Change on Firing of Castable Refractories.
- ASTM C 577-07. (2014). Standard Test Method for Permeability of Refractories.
- Baker, B. H.; Brenzy, B. (1991). Dense zone formation in magnesia-graphite refractories. Pp. 168–74 en *UNITECR'91*.
- Bates, J. Lambert. (1987). Heterogeneous Dissolution of Refractory Oxides in Molten Calcium-Aluminum Silicate. *Journal of the American Ceramic Society*, 70(3), C-55 C-57.
- Baudín, Carmen. (2001). High Temperature Mechanical Behavior of Magnesiagraphite Refractories. Pp. 73–92 en *Fundamentals of Refractory Technology, Volume 125*, editado por J. P. Bennett y J. D. Smith.
- Baudín, Carmen; Alvarez, Carlos; Moore, Robert E. (2004). Influence of Chemical Reactions in Magnesia-Graphite Refractories: I, Effects on Texture and High-Temperature Mechanical Properties. *Journal of the American Ceramic Society*, 82(12), 3529–38.
- Bavand-Vandchali, M.; Sarpoolaky, H.; Golestani-Fard, F.; Rezaie, H. R. (2009). Atmosphere and carbon effect on microstructure and phase analysis of in situ spinel formation in MgO-C refractories matrix. *Ceramics International*, 35(2), 861–68.
- Bavand-Vandchali, M.; Sarpoolaky, H.; Golestani-Fard, F.; Rezaie, H. R. (2009).

- Atmosphere and carbon effects on microstructure and phase analysis of in situ spinel formation in MgO–C refractories matrix. *Ceramics International*, 35(2), 861–68.
- Behera, S. K.; Mishra, B. (2015). Strengthening of Al₂O₃-C slide gate plate refractories with expanded graphite. *Ceramics International*, 41(3), 4254–59.
- Berjonneau, J.; Pringent, P.; Poirier, J. (2009). The development of a thermodynamic model for Al₂O₃-MgO refractory castable corrosion by secondary metallurgy steel ladle slags. *Ceramics International*, 35(2), 623–35.
- Blumefeld, P.; Puillet, M.; Lorgieril, J.; Verelle, D. (1997). Effect of service conditions on wear mechanisms of steel ladle refractories. Pp. 213–19 en *UNITECR'97*.
- Boher, M.; Lehmann, J.; Soulard, H.; Kandel, M.; Kaerlé, M. C.; Gatellier, C. (1997). Physico-Chemical Study of Reactions between a Magnesite-Graphite Refractory and Liquid Steel. *Key Engineering Materials*, 132, 1854–57.
- Brandaleze, E.; Martín, A.; Donayo, R.; Jorgelina, P.; Gomez, A.. (2005). Identificación de los Mecanismos de Desgaste de la Línea de Escoria de Cuchara de SIDERAR. Pp. 10–15 en *15º Conferencia de Acería del IAS*.
- Braulio, M. A. L.; Martinez, A. G. Tomba; Luz, A. P.; Liebske, C.; Pandolfelli, V. C. (2011). Basic slag attack of spinel-containing refractory castables. *Ceramics International*, 37(6), 1935–45.
- Braulio, M. A. L.; Zinngrebe, E. W.; Van Der Laan, S. R.; Pandolfelli, V. C. (2012). Steel ladle well block post mortem analysis. *Ceramics International*, 38(2), 1447–62.
- Browning, G. J.; Bryant, G. W.; Hurst, H. J.; Lucas, J. A.; Wall, T. F. (2003). An empirical method for the prediction of coal ash slag viscosity. *Energy Fuels*, 17(3), 731–37.
- Buchebner, G.; Neuboeck, R.; Grassegger, S. (2001). Carbon-Bonding A New Milestone on Low Emission Magnesite-Carbon Bricks. Pp. 324–35 en *UNITECR'01*.
- Büchel, G.; Liu, X.; Buhr, A.; Dutton, J. (2007). Review of tabular alumina as high performance refractory material. *Interceram Refractories Manual*, 6–12.

- Chatterjee, S.; Eswaran, R. (2009). Optimization of slag corrosion resistance and thermal expansion in $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-C}$ brick. P. Vol. 9 13-16 en *UNITECR'09*.
- Chen, Y.; Brooks, G. A.; Nightingale, S. A. (2005). Slag Line Dissolution of MgO Refractory. *Canadian Metallurgical Quarterly*, 44(3), 323–30.
- Costa, L.; di Montelera, L. Ross.; Camino, G.; Weil, E. D.; Pearce, E. M. (1997). Structure-charring relationship in phenol-formaldehyde type resins. *Polymer Degradation and Stability*, 56(1), 23–35.
- DIN EN 993-1 (DIN 51056). (1995). Method of test for dense shaped refractory products. Determination of bulk density, apparent porosity and true porosity.
- Doughty, G. R.; Tovey, L. S. (1993). A comparison of the oxidation behaviour in air at 1050°C of natural flake graphites. Pp. 831–39 en *UNITECR'93*.
- Ewais, Emad Mohamed M. (2004). Carbon Based Refractories. *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 112(10), 517–32.
- Gardziella, A.; Suren, J.; Belsue, M. (1992). Carbon form phenolic resins: carbon yield and volatile components - recent studies. *Interceram*, 41(7/8), 461–67.
- Gass, S.; Martinez, Analía G. Tomb. s/f. “Efecto de Variables Composicionales Críticas en el Comportamiento Termomecánico de Refractarios de MgO-C ”.
- Ghosh, A.; Jena, S.; Tripathi, H. S.; Haldar, K. M.; Reddy, V. P.; Ghosh, J.; Das, S. K.; Rama Rao, A. K.; Ray, P. (2013). The Influence of Metallic Antioxidants some Critical Properties of Magnesia-carbon Refractories. *Refractories WorlForum*, 5(4), 69–74.
- Ghosh, N. K.; Jagannathan, K. P.; Ghosh, D. N. (2001). Oxidation of magnesia-carbon refractories with addition of aluminium and silicon in air. *Interceram*, 50(3), 196–202.
- Gokce, A. S.; Gurcan, C.; Ozgen, S.; Aydin, S. (2008). The effect of antioxidants on the oxidation behaviour of magnesia–carbon refractory bricks. *Ceramics International*, 34(2), 323–30.
- Goto, K.; Argent, B. B.; Lee, W. E. (1997). Corrosion of $\text{MgO-MgAl}_2\text{O}_4$ Spinel Refractory Bricks by Calcium Aluminosilicate Slag. *Journal of the American*

- Ceramic Society, 80(2), 461–71.
- Guha, J. P. (1997). Reaction Chemistry in Dissolution of Polycrystalline Alumina in Lime–Alumina–Silica Slag. *British Ceramic Transactions*, 96(6), 234–36.
- Guo, M.; Parada, S.; Jones, P. T.; Boydens, E.; Dyck, J. V.; Blanpain, B.; Wollants, P. (2009). Interaction of Al₂O₃-rich slag with MgO-C refractories during VOD refining-MgO and spinel layer formation at the slag/refractory interface. *Journal of the European Ceramic Society*, 29(6), 1053–60.
- Guo, M.; Parada, S.; Jones, P. T.; Van Dyck, J.; Boydens, E.; Durinck, D.; Blanpain, B.; Wollants, P. (2007). Degradation mechanisms of magnesia-carbon refractories by high-alumina stainless steel slags under vacuum. *Ceramics International*, 33(6), 1007–18.
- Gupta, A. D.; Vikram, K. (1999). Development of Resin-Bonded Alumina-Magnesia-Carbon Bricks for Steel ladle Applications. *Interceram*, 48(5), 307–10.
- Hampel, M.; Aneziris, C. G. (2007). Evolution of microstructure and properties of magnesia-carbon refractories during carbonization: Effect of grain size and graphite. *Ceramic Forum International*, 84(9), 125–31.
- Hunold, K. (2002). Corrosion Resistant Refractories. *Ceramic Industry*, 34.
- Ishii, H.; Nagafune, M.; Tsuchiya, I.; Oguchi, Y.; Kawakami, T. (1989). Reaction between Magnesia and Carbon at High Temperature. P. 1704–1721 (Vol. 2) en *Unitecr'89*.
- Ishii, H.; Tsuchiya, I.; Oguchi, Y.; Kawakami, T.; Takahashi, H. (1988). Behavior of impurities in magnesia-carbon brick at high temperatures. *Taikabutsu Overseas*, 40(9), 2–6.
- Jansen, H. (2012). Carbon-containing refractories with antioxidant in laboratory and practical application. *Refractories WorldForum*, 4(3), 87–93.
- Jansson, S.; Brabie, V.; Jönsson, P. (2005). Corrosion mechanism and kinetic behaviour of MgO–C refractory material in contact with CaO–Al₂O₃–SiO₂–MgO slag. *Scandinavian Journal of Metallurgy*, 34(5), 283–92.
- Juckes, L. M. (2003). The volume stability of modern steelmaking slags. *Mineral*

- Processing and Extractive Metallurgy (Trans. Inst. Min. Metall. C), 112(3), 177–97.
- Kamiide, M.; Yamamoto, S.; Yamamoto, K.; Nakahara, K.; Kido, N. (2001). Damage of Al₂O₃-MgO-C Brick for Ladle Furnace. *Taikabutsu overseas*, 21(4), 252–57.
- Kashcheev, I. D.; Semyannikov, V. P. (1993). Role of Structural Factors in Improving the Corrosion Resistance of Refractories. Translated from *Ogneupory*, 34(9–10), 2–4.
- Kashcheev, I. D.; Serova, L. V. (2006). Interaction between aluminum and periclase-carbon components. *Refractories and Industrial Ceramics*, 47(2), 125–27.
- Kasimagwa, I.; Brabie, V.; Jönsson, P. G. (2014). Slag corrosion of MgO–C refractories during secondary steel refining. *Ironmaking & Steelmaking*, 41(2), 121–31.
- Kiyota, Y. (2007). Reduction of permanent linear change of Al₂O₃-MgO castable. Pp. 546–49 en *UNITECR'07*.
- Kiyota, Y. (2007). Reduction of permanent linear change of alumina-magnesia castable. Pp. 546–49 en *UNITECR'07*.
- Koley, R. K.; Rao, K. A. V.; Askar, S.; Srivastava, S. K. (2001). Development and application of Al₂O₃-MgO-C refractory for secondary refining ladle. P. 57–64 (Vol. 1) en *UNITECR'01*.
- Lasquibar, J. I.; Ribera, C. (1989). Refractarios de magnesia-carbono para cucharas. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, 28(5), 385–93.
- Lee, W. E.; Moore, R. E. (2005). Evolution of in Situ Refractories in the 20th Century. *Journal of the American Ceramic Society*, 81(6), 1385–1410.
- Lee, W. E.; Zhang, S. (1999). Melt corrosion of oxide and oxide-carbon refractories. *International Materials Reviews*, 44(3), 77–104.
- Li, X.; Zhu, B.; Wang, T. (2012a). Effect of electromagnetic field on slag corrosion resistance of low carbon MgO–C refractories. *Ceramics International*, 38(3), 2105–9.
- Li, X.; Zhu, B.; Wang, T.. (2012b). Electromagnetic field effects on the formation of MgO dense layer in low carbon MgO-C refractories. *Ceramics International*, 38(4), 2883–87.

- Li, Zhu, T.; Sang, S. (2015). Controlled formation of ceramic phases in MgO-refractories with Al and Si additives. en *UNITECR'15*.
- Li, Z.; Mukai, K.; Tao, Z. (2000). Reactions Between MgO-C Refractory, Molten Slag and Metal. *ISIJ International*, 40(Suppl), 101–5.
- Liu, Q. C.; Chen, D. F.; Xu, Y.; Newkirk, J. W. (2002). Corrosion resistance of MgO–C refractory to smelting reduction slag containing titania. *British Corrosion Journal*, 37(3), 231–34.
- Luz, A. P.; Braulio, M. A. L.; Martinez, A. G. Tomba; Pandolfelli, V. C. (2011). Thermodynamic simulation models for predicting Al₂O₃–MgO castable chemical corrosion. *Ceramics International*, 37(8), 3109–16.
- Luz, A. P.; Leite, F. C.; Brito, M. A. M.; Pandolfelli, V. C. (2013). Slag conditioning effects on MgO–C refractory corrosion performance. *Ceramics International*, 39(7), 7507–15.
- Luz, A. P.; Martinez, A. G. Tomb.; Braulio, M. A. L.; Pandolfelli, V. C. (2011). Thermodynamic evaluation of spinel containing refractory castables corrosion by secondary metallurgy slag. *Ceramics International*, 37(4), 1191–1201.
- Luz, A. P.; Martinez, A. G. Tomba; Braulio, M. A. L.; Pandolfelli, V. C. (2011). Thermodynamic evaluation of spinel containing refractory castables corrosion by secondary metallurgy slag. *Ceramics International*, 37(4), 1191–1201.
- Matsui, T.; Ikemoto, T.; Nakagawa, Z. (2008). Effect of pore structure on slag penetration into sintered alumina body. *Journal of the Technical Association of Refractories*, 28(3), 185–90.
- Matsumoto, H.; Ohta, S.; Ohba, J. (2011). Influence of pore structure and chemical composition on the slag resistance of alumina aggregates. *Journal of the Technical Association of Refractories*, 31, 243–49.
- Mattila, R. A.; Vatanen, J. P.; Harkki, J. J. (2002). Chemical wearing mechanism of refractory materials in a steel ladle slag line. *Scandinavian Journal of Metallurgy*, 31(4), 241–45.
- Moliné, M. N.; Calvo, W. A.; Martinez Tomba, A. G.; Galliano, P. G. (2018). Ambient weathering of steelmaking ladle slags. *Ceramics International*, 44(15), 18920–27.

- Muñoz, V.; Camelli, S.; Tomba Martinez, Analía G. (2017). Slag corrosion of alumina-magnesia-carbon refractory bricks: Experimental data and thermodynamic simulation. *Ceramics International*, 43(5), 4562–69.
- Muñoz, Vanesa; Galliano, P. G.; Brandaleze, E.; Tomba Martinez, A. G. (2015). Chemical wear of Al₂O₃-MgO-C bricks by air and basic slag. *Journal of the European Ceramic Society*, 35(5), 1621–35.
- Muñoz, V.; Martinez Tomba, A. G. (2016). Factors controlling the mechanical behavior of alumina-magnesia-carbon refractories in air. *Ceramics International*, 42(9), 11150–60.
- Muñoz, V.; Pena, P.; Martínez Tomba, A. G. (2014). Physical, chemical and thermal characterization of alumina–magnesia–carbon refractories. *Ceramics International*, 40(7), 9133–49.
- Muñoz, V.; Tomba Martinez, A. G. (2013). “Degradación Química y Mecánica de Materiales Refractarios Al₂O₃-MgO-C de Uso Siderúrgico”. Facultad de Ingeniería de la Universidad Nacional de Mar del Plata.
- Muñoz, V.; Tomba Martinez, A. G. (2015). Thermomechanical behaviour of Al₂O₃-MgO-C refractories under non-oxidizing atmosphere. *Ceramics International*, 41(3), 3438–48.
- Nakagawa, Z.; Enomoto, N.; Yi, I.; Asano, K. (1995). Effect of corundum/periclase sizes on expansion behavior during synthesis of spinel. P. 379–386 (Vol. I) en *UNITECR'95*.
- Nandy, S. K.; Choudhury, P. K.; Chakraborti, D. P. (2000). Resin-bonded Al₂O₃-MgO-C brick for steel ladle. *American Ceramic Society Bulletin*, 79, 67–70.
- Ortega, P.; Velasco, M. J.; Muñoz, V.; Tomba Martínez, A. G.; Pena, P. (2012). Caracterización química y mineralógica de refractarios de Al₂O₃-MgO-C. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, 51(6), 305–12.
- Passera, Constanza; Tomba Martinez, Analía Gladys. (2018). “Estudio del Comportamiento Térmico de Ligantes Orgánicos Componente de Ladrillos Refractarios Oxido-C”. Facultad de Ingeniería de la Universidad Nacional de Mar del Plata.

- Pena, P.; de Aza, A. H.; Contreras, L.; García-Carrodegas, R.; de Aza, S.; Almagro, J. F.; Luna, C.; Barranco, M. Guerrero; Ferrer, F. Javier. (2010). Mecanismo de corrosión a refractarios de MgO-C y MgO-C-Al en horno eléctrico. Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio, 49(3), 157–76.
- Pierard, J.; Sichen, D.; Jönsson, P.; Seetharaman, S.; Landin, T. (1998). Effect of Slag on Carbon Bearing MgO Refractories. Ironmaking & Steelmaking, 25(5), 374–81.
- Poirier, J.; Bouchetou, M. L.; Prignet, P.; Berjonneau, J. (2007). An overview of the refractory corrosion: observation, mechanisms and thermodynamic modeling. Refractories Applications Transactions, 3(2), 2–12.
- Poirier, J.; Qafssaoui, F.; Idefonse, J. P.; Bouchetou, M. L. (2008). Analysis and interpretation of refractory microstructures in studies of corrosion mechanisms by liquid oxides. Journal of European Ceramics Society, 28(8), 1557–68.
- Posch, W.; Presslinger, H.; Hiebler, H. (2002). Mineralogical evaluation of ladle slags at voestalpine Stahl GmbH. Ironmaking & Steelmaking, 29(4), 308–12.
- Pötschke, J.; Deinet, T.; Routschka, G.; Simmat, R. (2003a). Properties and Corrosion of AMC-refractories. Part 1: Characterization and Oxidation. Pp. 580–83 en *UNITECR'03*.
- Pötschke, J.; Deinet, T.; Routschka, G.; Simmat, R. (2003b). Properties and corrosion of AMC-refractories. Part II: Corrosion by steel/slag. Pp. 584–87 en *UNITECR'03*.
- Rand, B.; McEnaney, B. (1985). Carbon binder from polymeric resins and pitch. Part I- Pyrolysis behaviour and structure of the carbons. Journal of British Ceramics Transactions, 84(5), 157–65.
- Redecker, L.; Sax, A.; Quirnbach, P.; Jansen, H. (2015). Carbothermic reduction in magnesia carbon bricks. en *UNITECR'15*.
- Resende, W. S.; Stoll, R. M.; Justus, S. M.; Andrade, R. M.; Longo, E.; Baldo, J. B.; Leite, E. R.; Paskocimas, C. A.; Soledade, L. E. B.; Gomes, J. E.; Varela, J. A. (2000). Key features of alumina/magnesia/graphite refractories for steel ladle lining. Journal of the European Ceramic Society, 20(9), 1419–27.
- Richardson, F. D. (1982). Interfacial Phenomena and Metallurgical Processes. Canadian Metallurgical Quarterly, 21(2), 111–19.

- Rigaud, M.; Placo, S.; Wang, N. (1995). Spinel formation in the MgO-Al₂O₃ system relevant to basic castables. P. 387–395 (Vol. IV) en *UNITECR'95*.
- Rongti, L.; Wei, P.; Sano, M.; Li, J. (2002). Kinetics of reduction of magnesia with carbon. en *Thermochimica Acta*.
- Sadrnezhaad, S. K.; Mahshid, S.; Hashemi, B.; Nemati, Z. A. (2006). Oxidation Mechanism of C in MgO-C Refractory Bricks. *Journal of the American Ceramic Society*, 89(4), 1308–16.
- Saito, Y.; Kasal, K.; Goto, K.; Sawano, K. (2002). Method for evaluation of the corrosion resistance of carbon containing refractories. *Journal of the Technical Association of Refractories, Japan*, 22(4), 355–60.
- Sako, E. Y. (2012). Concretos refratários espinelizados: projeto da microestrutura e análise da corrosão. *Disertación de Maestría. Universidade Federal de São Cãrlos (Brasil)*,.
- Sanayama, H.; Kawahara, M. (2005). Corrosion Behaviour of MgO-C Refractory Accompanied By Bubble Formation in Molten Slag. Pp. 52–56 en *UNITECR'05*.
- Sandhage, K. H.; Yurek, G. J. (1988). Indirect dissolution of sapphire into silicate melts. *Journal of the American Ceramic Society*, 71(6), 478–89.
- Sarpoolaky, H.; Zhang, S.; Argent, B. B.; Lee, W. E. (2001). Influence of grain phase on slag corrosion of low-cement castable refractories. *Journal of the American Ceramic Society*, 84(2), 426–34.
- Sasajima, Y.; Yoshida, T.; Hayama, S. (1989). Effect of composition and magnesia particle size in alumina-magnesia-carbon refractories. P. 586–603 (Vol. 1) en *UNITECR'89*.
- Shaobai, S.; Bo, R.; Yibio, X.; Yawei, L. (2016). Improvement of gaseous corrosion resistance of refractories by pore structure design according to the seepage flow model. *WorldForum*, 8(3), 111–17.
- Shi, Caijun. (2004). Steel Slag—Its Production, Processing, Characteristics, and Cementitious Properties. *Journal of Materials in Civil Engineering*, 16(3), 230–36.
- Shojai, A.; Sarpoolaky, H.; Golestani-Fard, F.; Saeedi, F.; Nourbakhsh, A. (2005). The

- effect of particle size distribution and magnesia amount & particle on the characteristics and properties of AMC refractories. Pp. 1–5 en *UNITECR'05*.
- Smith, J. D.; Moore, R. E. (1993). Thermochemical Stability of MgO-C-Al Refractories. Pp. 442–53 en *UNITECR'93*.
- Smith, J. D.; Moore, R. E. (1993). Thermochemical evaluation of dense MgO layer formation. Pp. 373–81 en *UNITECR'93*.
- Soulard, H.; Lehmann, J.; Boher, M.; Kaerlé, M. C.; Gatellier, C. (1999). Interactions mechanisms between MgO-C and Al-killed steels. Pp. 301–33 en *UNITECR99*.
- Tabata, K.; Nishio, H.; Itoh, K. (1988). Study on Oxidation-Reduction Reaction in MgO-C Refractories. *Taikabutsu Overseas*, 8(4), 3–10.
- Taffin, C.; Poirier, J. (1994). The Behaviour of Metal Additives in MgO-C and Al₂O₃-C Refractories. *Interceram*, 43(5), 354–460.
- Tanaka, M. (2002). Method for evaluating the corrosion resistance of MgO-C bricks. *Journal of the Technical Association of Refractories, Japan*, 22(4), 355–60.
- Tassot, P.; Etienne, F.; Wang, J.; Atkinson, P. (2007). New concepts for steel ladle linings. Pp. 462–65 en *UNITECR'07*.
- Teng, Lidong. (2014). Refractory Corrosion During Steelmaking Operations. Pp. 283–303 en *Treatise on Process Metallurgy*.
- Uchida, S.; Ichikawa, K.; Niihara, K. (2005). High-Temperature Properties of Unburned MgO-C Bricks Containing Al and Si Powders. *Journal of the American Ceramic Society*, 81(11), 2910–16.
- Urbain, G.; Ambier, F.; Deletter, M.; Anseau, M. R. (1981). Viscosity of Silicate Melts. *British Ceramic Society*, 80(4), 139–41.
- Wang, D.; Li, X.; Wang, H.; Mi, Y.; Jiang, M.; Zhang, Y. (2012). Dissolution rate and mechanism of solid MgO particles in synthetic ladle slags. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 358(9), 1196–1201.
- Watanabe, A.; Takahashi, H.; Takanaga, S.; Goto, N.; Matsuura, O.; Yoshida, S. (1990). Thermal and Mechanical Properties of Al₂O₃-MgO-C Bricks. *Taikabutsu Overseas*, 10(3), 137–41.

- Williams, P.; Hagni, A. (1997). Mineralogical studies of alumina magnesia carbon steel ladle refractories. P. 183–192 (Vol. 1) en *UNITECR'97*.
- Xu, Y.; Sang, S.; Li, Y.; Ren, B.; Zhao, L.; Li, Y.; Li, S. (2014). Pore structure, permeability, and alkali attack resistance of Al₂O₃-C Refractories. *Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science*, 45(6), 2885–93.
- Yildirim, I. Z.; Prezzi, M. (2011). Chemical, Mineralogical, and Morphological Properties of Steel Slag. *Advances in Civil Engineering*, 1–13.
- Yilmaz, S. (2006). Corrosion of high alumina spinel castables by steel ladle slag. *Ironmaking & Steelmaking*, 33(2), 151–56.
- Zhang, S.; Lee, W. E. (2000). Use of phase diagrams in studies of refractories corrosion. *International Materials Reviews*, 45(2), 41–58.
- Zhang, S.; Lee, W. E. (2001). Influence of additives on corrosion resistance and corroded microstructures of MgO–C refractories. *Journal of the European Ceramic Society*, 21(13), 2393–2405.
- Zhang, S.; Marriot, N. J.; Lee, W. E. (2001). Thermochemistry and microstructures of MgO-C refractories containing various antioxidants. *Journal of the European Ceramic Society*, 21(8), 1037–47.
- Zhang, S.; Rezaie, H. R.; Sarpoolaky, H.; Lee, W. E. (2000). Alumina Dissolution into Silicate Slag. *Journal of the American Ceramic Society*, 83(4), 897–903.